ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MARDI 21 MAI 1907.

PRÉSIDENCE DE M. A. CHAUVEAU.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Ministre de l'Instruction publique, des Beaux-Arts et des Cultes** adresse une ampliation du Décret par lequel le Président de la République approuve l'élection que l'Académie a faite de M. *A. de Lapparent* pour occuper le poste de Secrétaire perpétuel pour les Sciences physiques, vacant par suite du décès de M. *M. Berthelot*.

Il est donné lecture de ce Décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **A. de Lapparent** prend place au Bureau de l'Académie.

M. **A. de Lapparent**, en prenant place au Bureau comme Secrétaire perpétuel, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. le **Ministre de l'Instruction publique, des Beaux-Arts et des Cultes** adresse une ampliation du Décret par lequel le Président de la République approuve l'election que l'Académie a faite de M. *Jules Carpentier*, pour occuper la place d'Académicien libre, laissée vacante par le décès de M. *A. Laussedat*.

Il est donné lecture de ce Décret.

Sur l'invitation de M. le Président, M. **Jules Carpentier** prend place parmi ses Confrères.

MÉTROLOGIE. — *Nouvelle détermination du Mètre en longueurs d'ondes lumineuses.* Note de MM. **R. Benoit, Ch. Fabry** et **A. Perot**.

La mesure du rapport entre l'unité métrique et la longueur d'onde de la raie rouge du spectre du cadmium a été réalisée pour la première fois, en 1892-1893, au Bureau international des Poids et Mesures, par M. Michelson, avec la collaboration du Bureau, en appliquant les méthodes interférentielles imaginées par le Professeur américain. Trois déterminations indépendantes conduisirent alors à une valeur moyenne, dont la précision pouvait être évaluée, d'après leur degré de concordance, à un demi-millionième environ. Depuis cette époque, l'étude des interférences des lames argentées par MM. Perot et Fabry leur a permis d'établir de nouvelles méthodes, qui paraissaient comporter une facilité expérimentale, une rapidité et une précision supérieures. C'est pourquoi le Comité international des Poids et Mesures, saisi d'une proposition à cet effet, l'accueillit et décida d'inscrire cette question dans les programmes du Bureau, et d'entreprendre, de concert avec MM. Perot et Fabry, cette nouvelle mesure du mètre en longueurs d'onde. C'est le résultat de ce travail, qui, pour des motifs de commodité et d'installation, a été exécuté dans une des salles du Laboratoire d'essais du Conservatoire des Arts et Métiers, que nous allons indiquer.

Sur ces entrefaites, la décision prise en 1905 par l'Union internationale pour les recherches solaires, d'adopter pour base des étalons spectroscopiques la longueur d'onde de la raie rouge du cadmium, ajoutait un nouvel intérêt à l'intérêt très grand que présente une telle détermination, au point de vue de la garantie de l'invariabilité de notre système de mesures.

L'établissement du rapport cherché nécessite deux opérations : 1° mesurer aussi exactement que possible le nombre de longueurs d'onde et de fractions de longueur d'onde contenu dans une longueur déterminée voisine de 1^{m} ; 2° évaluer cette longueur en Mètre, c'est-à-dire la comparer à un étalon exactement déterminé en fonction du prototype international qui définit l'unité.

1° La longueur choisie est constituée par une règle d'invar dont la section est en forme d'U, de 5^{cm} sur 5^{cm} ext., laissant à l'intérieur un creux de 3^{cm} sur 3^{cm}, dans lequel peut passer un faisceau lumineux ; aux

deux extrémités, contre des butées arrondies, sont appliquées des glaces planes argentées rendues parallèles ; l'ensemble forme un système semblable aux étalons décrits antérieurement [1] ; les modes de réglage sont les mêmes. Sur les faces supérieures des glaces sont tracées, aussi près que possible de l'arête, des divisions telles que la distance entre deux traits convenablement choisis, un sur chaque lame, soit très voisine de 1^m. C'est cette distance qu'il faut évaluer en longueurs d'onde. A cet effet, nous avons décomposé la mesure en deux opérations : la première donne le nombre N de longueurs d'onde contenues entre les deux glaces, la seconde le nombre n correspondant à la somme des distances des traits choisis sur les glaces aux faces de celles-ci.

On ne saurait, pour la première opération, évaluer directement le nombre N (3103800), aucun phénomène d'interférence ne pouvant être obtenu avec une différence de marche aussi élevée entre les deux faisceaux; il a donc fallu relier, par des intermédiaires, cette longueur à une autre susceptible d'être mesurée directement [2]. Nous avons choisi une longueur de $6^{cm},25$ qui a été déterminée par les méthodes décrites antérieurement en longueurs d'onde de la raie rouge du cadmium. A cette longueur de $6^{cm},25$ nous en avons comparé optiquement une à peu près double, de $12^{cm},5$, par l'intermédiaire d'une lame mince prismatique, lame étalon, l'opération étant faite en lumière blanche; de là nous sommes passés à un étalon de 25^{cm}, puis à un autre de 50^{cm}, et enfin à la longueur de 1^m.

La liaison entre l'étalon de $6^{cm},25$ et celui de 1^m est faite ainsi par des méthodes purement optiques. Les étalons étaient placés les uns à la suite des autres, de telle sorte que leurs axes coïncident; les lames minces servant de compensateurs, au nombre de deux, étaient rejetées sur le côté, et un jeu de miroirs permettait de faire passer, à volonté, la lumière à travers deux étalons quelconques, successifs et une lame mince. L'ordre des opérations était le suivant : détermination de l'ordre d'interférence en rouge cadmium de l'étalon de $6^{cm},25$ par observation des coïncidences rouge vert, et mesure du diamètre du premier anneau rouge visible. Comparaisons successives, avec deux lames minces étalonnées au moment même, de chaque étalon avec le double du précédent, c'est-à-dire ($2 \times 6^{cm},25$) avec $12^{cm},5$; ($2 \times 12^{cm},50$) avec 25^{cm}; (2×25^{cm}) avec 50^{cm}; (2×50^{cm})

---

(1) Fabry et Perot, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXV, janvier 1902.

(2) Perot et Fabry, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, 1904, p. 676.

avec 100. Les mêmes mesures étaient ensuite faites en sens inverse, afin d'éliminer toute influence d'une variation de chaque étalon entre les moments où il est comparé au suivant et au précédent, sous l'influence d'une variation barométrique, les variations de température ayant sur les numéros d'ordre un effet négligeable, la dilatation de l'invar compensant presque exactement celle de l'indice de l'air.

La mesure du nombre de longueurs d'onde n contenu dans la somme des distances séparant les traits choisis, sur les faces des lames terminant l'étalon de 10^{cm}, a été faite en montant les glaces successivement sur deux étalons d'environ 1^{cm} et 2^{cm}, tels que les distances des traits des glaces, dans les deux cas, soient doubles l'une de l'autre; la différence entre la distance des lames de l'étalon de 2^{cm} et le double de celle de l'étalon de 1^{cm} sera précisément la longueur cherchée. En réalité, on ne saurait qu'approximativement réaliser de semblables étalons; nous avons par suite opéré de la manière suivante : toutes les longueurs étant exprimées en longueurs d'onde, soient E et E′ les distances des lames, D et D′ les distances des traits, dans les deux étalons, et soit n le nombre cherché, on a

$$D = E + n, \qquad D' = E' + n.$$

La construction des étalons est telle que D′ diffère très peu de 2D. On a, d'autre part, construit une réglette en invar, portant des traits, sensiblement équidistants, la distance de deux traits consécutifs étant très voisine de D. Considérons trois de ces traits, qui définissent deux intervalles, d et d'. On compare, au moyen d'un comparateur longitudinal, les longueurs très voisines D et d, D et d', D′ et $d + d'$, et l'on obtient des équations

$$\begin{aligned} E + n &= d + e, \\ E + n &= d' + e', \\ E' + n &= d + d' + e''. \end{aligned}$$

Les quantités très petites e, e', e'' sont données en microns par la mesure au comparateur et réduites en longueurs d'onde; E et E′ sont mesurées optiquement. En éliminant d et d' entre ces trois équations, on calcule n.

En réalité, au lieu d'opérer sur deux intervalles, on opère sur six, le nombre d'équations est alors supérieur au nombre des inconnues, et on les traite par la méthode des moindres carrés.

Le nombre trouvé résultant de quinze séries de mesures portant cha-

cune sur six intervalles est 1270,95 longueurs d'onde de la raie rouge ou $0^{mm},81830$.

2° L'évaluation en Mètre de la distance des traits des glaces portées par l'étalon de 100 a été faite en même temps que les mesures optiques par comparaison avec une règle tirée du même lingot de métal, spécialement construite et étudiée avec le plus grand soin par le Bureau international des Poids et Mesures relativement aux étalons principaux en service.

A titre d'indication, nous indiquerons que sa longueur au mois de novembre différait de 4^{μ} de celle du mètre et que son allongement en 2 mois, d'octobre à décembre 1906, a été seulement de $0^{\mu},12$.

Les longueurs d'onde étant réduites à l'air sec à 760^{mm} de pression normale et à 15° de l'échelle du thermomètre à hydrogène, les résultats des quatre séries optiques conservées sur les sept qui ont été faites sont les suivants :

Série 3...........	$1^{m} = 1.553.164^{\lambda},12$	$\lambda = 0^{\mu},64384696$
— 4...........	$1 = 1.553.164,16$	$0,64384695$
— 7...........	$1 = 1.553.164,22$	$0,64384692$
— 5...........	$1 = 1.553.164,02$	$0,64384700$
Moyenne.....	$1 = 1.553.164,13$	$0,64384696$

Pour mémoire, indiquons que la moyenne des sept séries effectuées, dont trois semblent devoir être laissées de côté, est

$$1^{m} = 1.553.163^{\lambda},99 \qquad \lambda = 0^{\mu},64384702.$$

Il est intéressant de remarquer que ces nombres sont extrêmement voisins de celui qui avait été trouvé il y a 14 ans au Bureau international des Poids et Mesures par MM. Michelson et Benoît; si l'on ramène ce nombre à la température de 15° de l'échelle du thermomètre à hydrogène, et par une correction incertaine, il est vrai, mais plausible, à l'humidité nulle (aucune correction n'ayant été faite de ce chef à l'époque), on trouve

$$\lambda = 0^{\mu},64384700,$$

moyenne de 3 mesures dont les extrêmes diffèrent entre elles de 67 unités de la dernière décimale. Le résultat de l'ancienne mesure diffère donc de celui des mesures actuelles d'une quantité qui n'atteint pas le dix-millionième en valeur relative.

Quelle que puisse être la part du hasard dans cette concordance véri-

tablement extraordinaire on ne peut s'empêcher de tirer la conclusion que le mètre prototype n'a pas varié dans le cours des quatorze dernières années.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydrogénation directe des dicétones forméniques.* Note de MM. **Paul Sabatier** et **A. Mailhe**.

La méthode d'hydrogénation directe en présence du nickel réduit convient très bien pour réaliser la transformation des acétones grasses ou cycloforméniques en alcools secondaires correspondants ([1]). Au contraire, quand on l'applique aux acétones aromatiques, elle amène seulement une substitution d'hydrogène à l'atome d'oxygène du groupe fonctionnel CO, et fournit ainsi un hydrocarbure ([2]).

Il était intéressant de savoir quels résultats donnerait l'application de la méthode aux diverses *dicétones* (ou *diones*) forméniques de constitution variée. Nous avons étudié quatre d'entre elles, savoir une dione α, deux diones β, une dione γ.

Dione α. — Comme type des diones α nous avons choisi la plus simple de toutes, le *diacétyle,* ou *butane dione* $CH^3.CO.CO.CH^3$, qui bout à 88°.

Soumise à l'hydrogénation sur le nickel vers 140°-150°, la dione a été totalement transformée, sans aucune dislocation moléculaire et elle a fourni des volumes à peu près égaux de *butanolone* 2.3 et de *butanediol* 2.3. Le premier de ces corps, $CH^3.CHOH.CO.CH^3$, avait été obtenu par Pechmann en hydrogénant le diacétyle par le zinc et l'acide sulfurique dilué ([3]). C'est un liquide qui bout à 140°-144° en se décomposant un peu. Il se mêle à l'eau en toutes proportions. La fonction acétonique y est indiquée nettement par la réaction de Legal (coloration rouge avec la soude et le nitroprussiate de sodium). Il réduit à froid très rapidement la liqueur de Fœhling (qui, au contact du diacétyle primitif, fournit seulement une coloration brune, non suivie de réduction).

Le second composé, $CH^3.CHOH.CHOH.CH^3$, qui résulte de l'hydrogénation complète des deux fonctions cétoniques, est un liquide bouillant vers 185°, qui ne donne pas la réaction de Legal et ne réduit pas à froid

---

([1]) Paul Sabatier et Senderens, *Comptes rendus,* t. CXXXVII, 1903, p. 301.
([2]) Darzens, *Comptes rendus,* t. CXXXIX, 1904, p. 868.
([3]) Pechmann, *Ber. chem. Gesell.*, t. XXIII, p. 2421.

la liqueur de Fœhling. Il est violemment attaqué par le sodium, avec formation d'un alcoolate solide. Il avait déjà été obtenu par Eltekow en suivant une autre voie.

Diones β. — Nous avons pu étudier deux d'entre elles, l'acétylacétone et la méthylacétylacétone.

1. L'*acétylacétone* ou *pentanedione*-2.4 $CH^3.CO.CH^2.CO.CH^3$ bout à 136°. Quand on la soumet à l'hydrogénation sur le nickel vers 150°, on observe une forte réduction du volume gazeux. L'hydrogène en excès qui sort de l'appareil abandonne, dans un récipient refroidi, un liquide incolore qui passe à la distillation depuis 50° jusqu'au delà de 200°. Le réactif de Caro y indique la présence d'une forte dose d'une aldéhyde.

Un fractionnement attentif permet d'y reconnaître, à côté d'une faible queue de distillation passant au-dessus de 210° :

1° De l'éthanol $CH^3.COH$, qui bout à 21° ;

2° De la propanone $CH^3.CO.CH^3$, qui bout à 56°;

3° De l'éthanol $CH^3.CH^2OH$, qui bout à 78°;

4° Du propanol-2 $CH^3.CHOH.CH^3$, qui bout à 82°;

5° Un liquide incolore bouillant à 176°-178°.

Ce dernier corps, qui représente à peu près le quart de l'acétylacétone traitée, n'est autre que la *pentanolone*-2.4 $CH^3.CHOH.CH^2.CO.CH^3$, qui avait été déjà obtenue par Claisen en suivant un chemin différent (¹). C'est un liquide incolore un peu huileux, miscible en toutes proportions à l'eau, à l'alcool ou à l'éther; il possède une odeur pénétrante cétonique.

Nous avons trouvé : $d_0^{15} = 0,9677$. L'indice de réfraction à 15° est $n_D = 1,4292$; on en déduit comme pouvoir réfringent moléculaire (Lorenz) $P_D = 27,1$ (calculé 26,8).

L'existence de la fonction cétonique y est indiquée par plusieurs caractères. Il donne énergiquement la réaction de Legal. Il fournit une combinaison avec le bisulfite de sodium. Mis au contact de phénylhydrazine, il donne une *phénylhydrazone* cristallisée, qui fond à 98° (Claisen avait indiqué 102°). Il ne réduit pas à froid la liqueur de Fœhling.

On voit que les trois quarts de l'acétylacétone ont subi au contact du nickel et de l'hydrogène un dédoublement selon la formule

$$CH^3.CO.CH^2.CO.CH^3 + H^2 = CH^3.COH + CH^3.CO.CH^3.$$

L'aldéhyde et l'acétone ainsi engendrées subissent aussitôt en majeure

(¹) Claisen, *Ann. Chem. Pharm.*, t. CCCVI, 1899, p. 324.

partie l'hydrogénation et sont transformées en alcools éthylique et isopropylique.

Seulement un quart de l'acétylacétone fournit une hydrogénation normale sans dédoublement :

$$CH^3.CO.CH^2.CO.CH^3 + H^2 = CH^3.CHOH.CH^2.CO.CH^3.$$

Cette dernière réaction devient de moins en moins importante, à mesure qu'on élève davantage la température du métal. Déjà, vers 180°, elle est amoindrie, celle de dédoublement tendant à devenir prédominante.

2. La *méthyl.3.pentadione.2.4*, ou *méthylacétylacétone*,

$$\begin{array}{c} CH^3.CO.CH - CO.CH^3 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH^3 \end{array}$$

(qui bout à 169°), soumise à l'hydrogénation sur le nickel vers 170°, n'a guère donné qu'une réaction de dédoublement semblable à celle de l'acétylacétone. Le liquide condensé contient :

1° De l'éthanal $CH^3.COH$, qui bout à 21° ;

2° De l'éthanol $CH^3.CH^2OH$, qui bout à 78°;

3° De la butanone $CH^3.CO.CH^2.CH^3$, qui bout à 81° ;

4° Du butanol-2 $CH^3.CHOH.CH^2.CH^3$, qui bout à 99°.

Dans le liquide qui passe à la distillation de 78° à 82°, l'éthanol est aisément caractérisé par la réaction de l'iodoforme; la butanone, par la réaction de Legal et la combinaison avec le bisulfite de sodium, permet d'isoler cette dernière.

On obtient seulement une très petite quantité d'un liquide bouillant au-dessus de 190°, qui, par analogie, doit contenir l'alcool-cétone correspondant à la dione primitive : mais la dose trop minime ne nous a pas permis d'isoler sa phénylhydrazone.

Dione γ. — Parmi les diones γ, nous avons étudié l'*hexanedione*-2.5 ou *acétonylacétone*, $CH^3.CO.CH^2.CH^2.CO.CH^3$, qui bout à 194°. Comme pour les autres diones étudiées ci-dessus, l'hydrogénation, pratiquée sur le nickel à 190°, ne donne lieu à aucune séparation d'hydrocarbures gazeux. La dione est totalement transformée, et l'on recueille, en même temps qu'une certaine proportion d'eau, un liquide incolore qui passe tout entier à la distillation de 83° à 100°. Il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acide sulfurique concentré, attaqué régulièrement par le brome, qu'il ne décolore pas immédiatement. On peut le distiller sur le sodium sans le

modifier notablement, et l'on atteint ainsi un composé pur bouillant à 90°-92°, qui n'est autre que l'*oxyhexane*-2.5 :

$$\underbrace{CH^3.CH.CH^2.CH^2.CH.CH^3}_{O}$$

On a trouvé : $d_0^{17} = 0,833$. Son indice est à 17°, $n_D = 1,4051$. On en déduit comme pouvoir réfringent moléculaire $P_D = 29,3$ (calculé 29,2). Comme l'avait indiqué Béhal, qui avait obtenu ce composé par une autre voie, c'est l'anhydride stable du *dihydrate de diallyle* (¹).

$$CH^3.CHOH.CH^2.CH^2.CHOH.CH^3.$$

On peut admettre que ce dernier, diol γ, est produit par l'hydrogénation régulière de la dione, mais qu'il subit, dès sa formation, une déshydratation d'où provient l'eau recueillie dans le condenseur.

L'oxyde alcoolique et l'eau contiennent une petite proportion de *propanol* 2, $CH^3.CHOH.CH^3$, bouillant à 82°, provenant du dédoublement de la molécule de dione pendant l'hydrogénation.

En résumé, on retrouve dans l'hydrogénation des diverses diones des différences, dues à la position, analogues à celles que révèlent les autres points de leur histoire.

La dione α examinée n'a donné lieu à aucun dédoublement et a fourni les produits réguliers de son hydrogénation progressive.

Les diones β tendent surtout, comme au contact des alcalis, à une scission de la molécule, l'hydrogénation portant sur les tronçons.

La dione γ s'est montrée résistante au dédoublement : mais la déshydratation des diols γ étant aisée, on a obtenu l'anhydride.

L'étude des diones nous a naturellement amenés à celle des quinones, dont l'hydrogénation fera l'objet d'une prochaine Communication.

M. **F.-R. Helmert** fait hommage à l'Académie de la deuxième édition d'un Ouvrage intitulé : *Die Ausgleichungsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate*.

---

[1] Béhal, *Ann. Chim. Phys.*, 6e série, t. XVI, 1889, p. 203.

PLIS CACHETÉS.

M. **Pierre Picard** aîné demande l'ouverture d'un pli cacheté déposé dans la séance du 3 décembre 1906 et inscrit sous le n° 7173.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient un *Projet d'aéroplane, dit* aubooptère.

(Renvoi à la Commission d'Aéronautique.)

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance, l'Ouvrage suivant :

Noticia sobre a vida et a obra scientifica de Marcelin Berthelot, par A.-J. Ferreira da Silva.

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — *Observations du Soleil faites à l'Observatoire de Lyon (lunette de* 0m,16 *d'ouverture), pendant le premier trimestre de* 1907. Note de M. **J. Guillaume**, présentée par M. Mascart.

Ce trimestre comporte 40 jours d'observation et les principaux faits qui en résultent sont les suivants :

Taches. — Relativement au trimestre précédent, le nombre des groupes a augmenté de deux tiers et leur surface totale d'un peu plus du double; on a, en effet, 69 groupes au lieu de 42 et 8050 millionièmes au lieu de 3917.

La répartition des groupes de part et d'autre de l'équateur est de 27 au Sud au lieu de 12 et de 42 au Nord au lieu de 30, soit une augmentation de 15 d'une part et de 12 d'autre part. Mais, malgré que les taches aient continué d'être plus nombreuses dans l'hémisphère boréal, c'est dans l'hémisphère austral que l'aire tachée a été la plus forte, avec 4462 millionièmes contre 3588 au Nord.

Il n'y a eu aucun jour sans taches et, par suite de la grande activité qui s'est manifestée dans la formation de ces phénomènes, cinq groupes de taches ont été visibles à l'œil nu; ce sont les suivants du Tableau I :

Janvier	3,9	à + 8°	de latitude
Février	2,0	+22	»
»	10,0	−12	»
»	12,5	−16	»
Mars	11,7	−16	»

Remarquons toutefois que le cinquième est un retour du quatrième [1]. D'autre part, on sait que le passage du troisième groupe à sa plus courte distance à la Terre a coïncidé avec une perturbation magnétique extraordinaire.

Enfin, comme dans le trimestre précédent, quelques petits groupes ont présenté des intermittences de visibilité.

Régions d'activité. — Le mauvais temps a causé des lacunes dans l'enregistrement des facules et, par suite, l'augmentation notée est moins forte pour ces phénomènes que pour les taches. On a noté 90 groupes au lieu de 76 et une surface totale de 132,9 millièmes au lieu de 71,2.

Dans leur répartition entre les deux hémisphères, on compte 33 groupes au lieu de 31 au Sud et 57 au lieu de 45 au Nord.

TABLEAU I. — *Taches.*

Dates extrêmes d'observ.	Nombre d'observations.	Pass. au mér. central.	Latitudes moyennes S.	Latitudes moyennes N.	Surfaces moyennes réduites.
		1907. Janvier. — 0,00.			
4	1	1,8		+10	10
28- 7	6	2,0	−10		48
28- 7	6	3,9		+ 8	666
3- 4	2	6,4	−14		14
7	1	6,7		+17	3
2- 7	3	7,3		+ 9	65
12	1	8,3		+ 0	17
12	1	9,6		+ 8	90
12-18	2	14,4		+16	102
12-18	2	14,7	−12		512
12-18	2	15,3	−18		156
18	1	15,4		+13	4
21-24	2	19,6		+18	128
18-24	3	21,7		+20	52
18-27	4	21,7	−15		168
21-31	4	26,1		+ 5	118
21- 1	5	27,3		+ 9	63
24- 1	3	28,5		+ 5	21
27	1	28,5		+22	9
27- 1	3	30,8		+ 8	157
31	1	31,9		+11	3
	10 j.		−13°,8	+11°,2	
		Février. — 0,00.			
27- 7	5	2,0		+22	582
31- 8	5	2,7		+11	267
31- 7	4	4,3		+12	78
6- 8	3	7,3	−13		485
8	1	9,2	− 5		21
		Février (suite.)			
7	1	9,7		+15	6
6- 8	3	10,0	−12		583
6-17	4	11,2	− 4		144
8	1	11,7		+14	16
6-18	5	12,5	−16		848
17-21	4	19,3		+15	185
17-27	7	22,2		+ 9	73
18-28	6	22,7	−12		324
17-28	8	23,2		+ 4	209
21-27	3	26,6		+16	15
25	1	26,8		+ 6	15
21- 1	6	27,2	− 8		79
28- 3	4	23,7		+ 9	24
	12 j.		−10°,0	+12°,1	
		Mars. — 0,00.			
25- 3	6	1,8		+23	210
27- 3	5	3,3	−16		44
1	1	3,8	−19		6
1	1	4,0		+ 4	4
27- 2	4	4,1		+15	13
27- 8	6	5,4		+ 7	121
28- 3	4	5,8	−11		4
1- 3	3	6,4		+15	4
1-12	3	6,7	− 6		112
2-13	5	7,9		+12	124
8	1	9,2		+14	9
2-13	5	9,2	−14		247

[1] Cette région a montré des taches d'une façon persistante durant cinq rotations successives (décembre 1906 — avril 1907).

Dates extrêmes d'observ.	Nombre d'observations.	Pass. au mér. central.	Latitudes moyennes S.	Latitudes moyennes N.	Surfaces moyennes réduites.
		Mars (suite.)			
13–16	2	11,6	−25		7
8–13	3	11,7	−16		496
8–16	2	12,5	−20		39
12–16	3	15,8	−13		33
16	1	17,5		+ 9	3
16–25	7	19,5		+ 9	86
16–19	2	20,9		+11	3
16–22	5	21,3	− 8		21
16	1	21,9	−14		12
16–22	5	22,2		+ 1	10
22–23	2	22,5	−12		3
30	1	25,6		+ 4	4
22–29	7	26,0	−18		49
25–27	2	28,9		+15	6
30	1	29,7		+24	6
29	1	30,1		+ 9	7
2	1	30,6	−17		4
30	1	31,5	− 4		3
	18 j.		−14°,2	+11°,5	

Tableau II. — *Distribution des taches en latitude.*

1907.	Sud. 90°.–40°.	40°.–30°.	30°.–20°.	20°.–10°.	10°.–0°.	Somme.	Nord. Somme.	0°.–10°.	10°.–20°.	20°.–30°.	30°.–40°.	40°.–90°.	Totaux mensuels.	Surfaces totales réduites.
Janvier	»	»	»	4	1	5	16	9	6	1	»	»	21	2406
Février	»	»	»	4	3	7	11	4	6	1	»	»	18	3954
Mars	»	»	1	11	3	15	15	7	6	2	»	»	30	1690
Totaux	»	»	1	19	7	27	42	20	18	4	»	»	69	8050

Tableau III. — *Distribution des facules en latitude.*

1907.	Sud. 90°.–40°.	40°.–30°.	30°.–20°.	20°.–10°.	10°.–0°.	Somme.	Nord. Somme.	0°.–10°.	10°.–20°.	20°.–30°.	30°.–40°.	40°.–90°.	Totaux mensuels.	Surfaces totales réduites.
Janvier	»	»	»	5	4	9	18	8	7	3	»	»	27	43,1
Février	»	»	1	7	2	10	15	4	7	4	»	»	25	37,5
Mars	»	»	1	11	2	14	24	6	12	5	1	»	38	52,3
Totaux	»	»	2	23	8	33	57	18	26	12	1	»	90	132,9

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la variation des intégrales doubles.* Note de M. Hadamard, présentée par M. Émile Picard.

Il avait été impossible, jusqu'ici, pour le cas des intégrales doubles, de démontrer que les solutions des problèmes de calcul des variations à données analytiques sont également analytiques, et même de démontrer, pour ces solutions, l'existence des dérivées secondes, c'est-à-dire de réfuter l'objection bien connue de du Bois-Reymond.

Dans une élégante Note publiée aux *Comptes rendus* du 29 avril (¹),

(¹) Page 887.

M. Goldzieher s'est attaqué à ces deux questions si intéressantes, dont la seconde, en particulier, est fondamentale, puisqu'elle vise la mise en équation du problème proposé elle-même.

Malheureusement, cette double question est moins simple que le travail de M. Goldzieher ne permettrait de l'espérer.

Cela tient à ce que l'*inégalité*

$$(b) \qquad F_{pp}F_{qq} - F_{pq}^2 \neq 0$$

ne suffit pas au but proposé.

En ce qui concerne l'analyticité des solutions, le fait est bien connu : il revient à dire que les équations du second ordre à caractéristiques réelles admettent des solutions non analytiques.

Mais il en est de même en ce qui concerne l'existence des dérivées secondes. Soit, par exemple,

$$I = \int\int (p^2 - q^2)\, dx\, dy.$$

La variation première δI s'annulera toutes les fois que la fonction u sera de la forme

$$u = f(x+y) + \varphi(x-y),$$

f et φ admettant des dérivées premières, mais non nécessairement des dérivées secondes.

En un mot, *cette variation peut s'annuler sans que la fonction inconnue vérifie l'équation du second ordre correspondante.*

L'objection de du Bois-Reymond est fondée en fait.

Pour la réfuter, il faut nécessairement admettre, non seulement l'inégalité (b), mais l'inégalité plus restrictive

$$(a) \qquad F_{pp}F_{qq} - F_{pq}^2 > 0.$$

On serait alors conduit, comme on le voit en prenant le cas particulier de $F = p^2 + q^2$, à généraliser les délicates recherches que l'on doit à M. Goursat sur le théorème fondamental de la théorie des fonctions analytiques.

L'insuffisance de la condition (b) montre que les difficultés dont a su triompher M. Goursat se retrouvent toutes dans la question actuelle.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Les groupes de transformations continus, infinis, simples.* Note de M. **E. Cartan**, présentée par M. Émile Picard.

On sait quelle est l'importance des groupes simples dans les différentes applications qu'on peut faire de la théorie des groupes de transformations. En particulier, en ce qui concerne l'intégration des systèmes différentiels admettant un groupe de transformation continu G de structure connue ([1]), cette importance résulte des recherches, déjà anciennes, de S. Lie, et de celles, plus récentes, exposées par M. Vessiot dans un Mémoire couronné par l'Académie des Sciences ([2]). L'intégration d'un système différentiel donné admettant le groupe G est, en effet, ramenée à celle d'un système *résolvant* dont la nature peut être quelconque, et à celle d'une suite de systèmes particuliers (systèmes *automorphes* de M. Vessiot) dont chacun correspond à l'un des groupes simples qui se présentent dans la décomposition du groupe G en une série normale de sous-groupes, et dont la nature ne dépend que de la structure du groupe simple considéré.

En ce qui concerne les groupes simples *finis,* leur détermination complète résulte des recherches de M. Killing, confirmées par les miennes; en dehors d'un nombre très restreint de groupes simples particuliers, tous les autres se partagent en quatre grandes classes, connues d'ailleurs depuis longtemps. En ce qui concerne au contraire les groupes simples infinis, S. Lie en avait indiqué également quatre grandes classes, mais on ne savait s'il en existait d'autres; en l'absence de toute théorie précise sur la structure des groupes infinis, on ne savait guère comment aborder le problème. Il était même plus compliqué qu'on ne se le figurait généralement, car, à l'inverse de ce qui se passe pour les groupes finis, il existe des groupes infinis *intransitifs* qui ne sont isomorphes à aucun groupe transitif, et, parmi ces groupes intransitifs, il peut en exister de simples. Il ne suffisait donc pas, comme on pouvait l'essayer et comme S. Lie et M. Kowaleski l'ont fait pour $n = 2, 3, 4, 5$, de déterminer tous les groupes infinis primitifs à n variables.

C'est cependant par cette voie que je suis arrivé à la détermination de tous les types de groupes infinis simples. Il se présente en effet ici cette

---

([1]) Cette structure est connue si l'on connaît les équations de définition des transformations finies du groupe.

([2]) Voir *Sur l'intégration des systèmes différentiels,* etc. (*Acta mathem.,* t. XXVIII, 1904, p. 307-349).

circonstance, très favorable, que tous les groupes infinis primitifs à n variables appartiennent à six grandes classes seulement; parmi ces six classes quatre fournissent tous les groupes infinis simples transitifs; ce sont les quatre classes dont S. Lie avait signalé l'existence. Voici quelles sont les six classes de groupes infinis primitifs :

1° *Le groupe de toutes les transformations à n variables;*

2° *Le groupe des transformations à n variables qui laissent invariants les volumes;*

3° *Le groupe des transformations à n variables qui reproduisent les volumes à un facteur constant près;*

4° *Le groupe des transformations à $2n \geqq 4$ variables qui laissent invariante l'intégrale double*

$$\iint dx_1\, dx_2 + \ldots + dx_{2n-1}\, dx_{2n};$$

5° *Le groupe des transformations à $2n \geqq 4$ variables qui reproduisent l'intégrale double précédente à un facteur constant près;*

6° *Le groupe de toutes les transformations de contact dans l'espace à $n \geqq 2$ dimensions, considéré comme groupe de transformations ponctuelles à $2n - 1$ variables.*

Les groupes 1°, 2°, 4°, 6° sont simples; le groupe 3° admet le groupe 2° comme sous-groupe invariant; le groupe 5° admet le groupe 4° comme sous-groupe invariant.

Les groupes infinis simples qui ne sont isomorphes à aucun groupe transitif ont pu assez facilement être déterminés en partant des résultats précédents. Ils se partagent en deux grandes catégories :

1° *Les groupes simples proprement dits : on les obtient en prenant un groupe simple transitif et en faisant dépendre les éléments arbitraires de la manière la plus générale possible de p variables invariantes par le groupe;* un groupe simple transitif fini d'ordre r devient ainsi un groupe simple infini intransitif dépendant de r fonctions arbitraires de p arguments.

2° *Les groupes simples improprement dits; chacun d'eux est isomorphe à un groupe dont les équations ont la forme suivante*

$$x'_1 = x_1, \qquad x'_2 = x_2, \qquad \ldots, \qquad x'_{n-1} = x_{n-1},$$
$$x'_n = x_n + f(x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}),$$

en désignant par f la solution la plus générale d'un certain système d'équations aux dérivées partielles linéaires et homogènes, à coefficients fonctions données de $x_1, x_2, \ldots, x_{n-1}$.

Dans cette deuxième catégorie le sens du mot *simple* est un peu étendu,

chaque groupe G de la deuxième catégorie admet en effet des sous-groupes invariants Γ (d'ailleurs chacune de ses transformations est invariante pour le groupe). *Mais les groupes isomorphes* $G|\Gamma$ *sont isomorphes holoédriques de* G. D'ailleurs la considération de ces groupes simples improprement dits est absolument nécessaire si l'on veut éviter les décompositions normales d'un groupe en une série *illimitée* de sous-groupes.

Si l'on admettait, ce que tous les auteurs qui se sont occupés de cette question semblent avoir fait implicitement, que tout groupe G peut être décomposé en une série normale limitée de sous-groupes

$$G, \quad G_1, \quad G_2, \quad \ldots, \quad G_q$$

telle que les groupes

$$G|G_1, \quad G_1|G_2, \quad \ldots, \quad G_{q-1}|G_q, \quad G_q$$

soient des groupes simples proprement dits, les résultats énoncés tout à l'heure, joints à ceux des recherches de M. Vessiot, conduiraient à la conclusion importante suivante ([1]) :

Si un système différentiel admet un groupe G de structure connue, l'intégration des systèmes automorphes auxiliaires correspondants se ramène à l'intégration d'équations différentielles ordinaires.

La nécessité de considérer les groupes simples improprement dits oblige de modifier cet énoncé de la manière suivante :

Les systèmes automorphes qui se présentent dans l'intégration d'un système différentiel donné admettant un groupe G de structure connue s'intègrent au moyen d'équations différentielles ordinaires et, suivant les cas, de systèmes d'équations aux dérivées partielles linéaires à une fonction inconnue d'un certain nombre de variables indépendantes.

Encore cet énoncé n'est-il certain que si l'on peut trouver pour tout groupe G une décomposition en une série normale *limitée* de sous-groupes donnant naissance à des groupes simples proprement ou improprement dits. Cette possibilité, quoique vraisemblable, n'a cependant pas encore été démontrée.

La méthode qui m'a conduit à la détermination des groupes infinis primitifs repose sur les théorèmes fondamentaux relatifs à la structure des groupes infinis ([2]) et sur l'étude des groupes linéaires et homogènes qui ne laissent invariante aucune multiplicité plane; elle m'a conduit d'ailleurs

---

([1]) E. Vessiot, *Acta math.*, t. XXVIII, 1904, p. 309.

([2]) E. Cartan, *Sur la structure des groupes infinis* (*Ann. Éc. norm.*, 3e série, t. XXI, 1904, p. 153; t. XXII, 1905, p. 219).

incidemment à d'autres résultats intéressants dans le détail desquels il m'est impossible d'entrer.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les surfaces engendrées par une hélice circulaire.* Note de M. BARRÉ.

3. *Plus courte distance de deux génératrices infiniment voisines.* — Le pied de cette distance correspond à une solution de l'équation

$$(1)\qquad (KL - N\rho)\frac{\partial}{\partial\varphi}(KL - N\rho) + (\rho^2 + K^2)M\frac{\partial M}{\partial\varphi} = 0.$$

Comme dans toutes les questions du même genre il est évident que toute solution de cette équation ne correspond pas nécessairement à un minimum. Dans l'impossibilité de séparer, en général, analytiquement les solutions correspondant réellement à un minimum, j'adopterai la définition suivante :

DÉFINITION. — *J'appelle* point central *de seconde espèce d'une génératrice tout point de celle-ci dont les coordonnées curvilignes t, φ vérifient l'équation* (1). *Lorsque la génératrice varie, ces points décrivent les diverses branches de la ligne de striction de* seconde espèce *de la surface.*

4. Il est intéressant de rechercher dans quel cas les lignes de striction des deux espèces coïncident complètement : on obtient alors le théorème suivant :

THÉORÈME VII. — *Les hélicoïdes de seconde espèce sont les seules surfaces dont les lignes de striction des deux espèces coïncident entièrement.*

Sur chaque génératrice il y a un point central unique déterminé par la relation $\varphi = -\frac{f'(t)}{K'(t)}$ [1].

Les études qui conduisent à ce théorème mettent en évidence plusieurs séries de surfaces intéressantes; je cite ici celles qui me paraissent les plus importantes :

a. Surfaces à plan directeur et à pas constant telles que $w = 0$; dérivent géométriquement de la surface de vis à filet carré en faisant subir à cha-

(1) Voir pour ces notations ma Communication du 29 avril dernier. Cette formule tombe en défaut par les hélicoïdes ordinaires. On vérifie que les lignes de striction des deux espèces dans ce cas sont indéterminées. On peut convenir de dire qu'elles coïncident.

cune de ses asymptotiques une translation parallèle au plan directeur mais de loi absolument quelconque. Je les désigne dans la suite sous le nom de *surfaces* (Φ).

b. Surfaces engendrées par une hélice de forme invariable, de pas linéaire égal au rayon du cercle principal et dont le mouvement est tel que la rotation élémentaire autour de son axe est égale à la composante de la translation suivant celui-ci divisée par le pas linéaire. Je les appellerai *surfaces* (Ψ).

Propriété importante. — *Les surfaces Φ et Ψ partagent avec les hélicoïdes de seconde espèce la propriété suivante : leurs lignes de striction de seconde espèce comprennent toutes les branches de leurs lignes de striction de première espèce. Les surfaces de ces trois séries sont les seules jouissant de cette propriété.*

c. Surfaces à plan directeur et à pas constant dont le mouvement de la génératrice est défini par la relation $u^2 + v^2 = \rho'^2 + \frac{\rho^2\omega^2}{K_0^2}$.

Les génératrices ont une enveloppe. Cette arête de rebroussement fait partie des deux lignes de striction. C'est d'ailleurs un cas particulier d'une propriété générale (théorème VIII). J'appelle ces surfaces *surfaces* Γ. Si en outre on fait $\omega = 0$ on obtient une série de surfaces appartenant aux surfaces Φ que je désigne sous le nom de *surfaces* (C).

Théorème VIII. — *Si l'hélice génératrice admet une enveloppe, celle-ci est une branche commune aux lignes de striction des deux espèces.*

Théorème IX. — *Les surfaces à coïncidence complète* (*hélicoïdes de deuxième espèce*) *sont les seules pour lesquelles la ligne de striction de première espèce contient toutes les branches de la ligne de striction de seconde espèce.*

Remarque sur les surfaces à génératrices circulaires. — L'introduction de l'hypothèse $K = 0$ dans les problèmes précédents conduit aux résultats relatifs aux surfaces cerclées. On obtient en particulier la proposition suivante : *Les seules surfaces cerclées dont les deux lignes de striction sont à coïncidence complète sont* (abstraction faite d'éléments imaginaires sans intérêt) *celles qu'engendre un cercle dont le plan est osculateur au lieu de son centre et le rayon ρ égal au rayon de torsion τ du lieu des centres ou donné en fonction de τ par la relation différentielle* $\frac{d\rho}{ds} = \pm \frac{\sqrt{\rho^2 - \tau^2}}{\tau}$ (dans laquelle ds représente l'élément d'arc du lieu des centres).

Le cas où le lieu des centres est à torsion constante est particulièrement intéressant. La première série de surfaces correspondante ($\rho = \tau$) présente un caractère exceptionnel, la coïncidence n'est plus complète,

car la ligne de striction de première espèce est bien déterminée et celle de seconde indéterminée. Ce dernier résultat s'explique facilement, si l'on remarque que ces surfaces sont précisément celles dont les trajectoires orthogonales des cercles sont géodésiques, obtenues par M. Demartres dans le Mémoire déjà cité (*Annales de l'École normale*, 1885, p. 151).

C'est d'ailleurs au même fait que les hélicoïdes ordinaires doivent l'indétermination de leur ligne de striction de deuxième espèce.

5. Définition. — *Soit* K_1 *le pas angulaire de l'hélice génératrice.*

L'angle V *est donné par la formule :* $\operatorname{tang}^2 V = K_1^2 + \left(\frac{LK - N\rho}{\rho M}\right)^2$.

Posons

$$K_1 = \operatorname{tang} V_1, \qquad \frac{LK - N\rho}{\rho M} = \operatorname{tang} U, \tag{2}$$

on obtient

$$\operatorname{tang}^2 V = \operatorname{tang}^2 V_1 + \operatorname{tang}^2 U. \tag{3}$$

On remarquera que l'angle U est lié simplement à divers éléments géométriques de la surface ; ainsi, on a

$$\operatorname{tang} U = - \operatorname{tang} V \cos W, \qquad \operatorname{tang} U \operatorname{tang} W = K_1.$$

J'appelle *paramètre de distribution en un point d'une génératrice l'expression*

$$\frac{\partial \operatorname{tang} U}{\partial \varphi}. \tag{4}$$

Théorème X. — *Les surfaces hélicoïdales de seconde espèce sont les seules pour lesquelles le paramètre de distribution conserve la même valeur aux divers points d'une génératrice.*

Cette valeur est constante sur toute la surface, si le pas linéaire est fonction linéaire du rayon du cercle principal. En particulier, cette valeur est zéro dans les hélicoïdes ordinaires.

PHYSIQUE. — *Sensibilité absolue de l'oreille*. Note de M. Henri Abraham, présentée par M. J. Violle.

1. La sensibilité de l'oreille peut être déterminée en valeur absolue en produisant dans l'oreille des variations de pression d'amplitude connue.

Ces variations de pression sont produites dans un cylindre d'une centaine

de centimètres cubes de capacité, par les vibrations de la membrane d'un téléphone qui forme l'une des bases de la cavité cylindrique. L'autre base du cylindre est aussi fermée, sauf en son centre, où l'on a ménagé une ouverture munie d'un pavillon que l'on applique contre l'oreille.

L'appareil a été réalisé simplement en intercalant un bout de tube métallique large ($D = 4^{cm},25$; $H = 5^{cm},7$) entre la membrane et le pavillon d'un téléphone.

On envoie dans le téléphone des courants de période connue, et l'on en fait décroître l'intensité jusqu'au moment où l'on cesse d'entendre : on s'assure aisément que le son arrive bien par l'air, et non par les pièces métalliques.

La sensibilité de l'oreille se trouve repérée par ce courant limite, dont l'intensité se déduit des valeurs de la force électromotrice et des résistances du circuit.

2. Il reste à savoir à quelles variations de pression on a eu affaire.

Remarquons d'abord que, grâce à l'importance de la masse d'air comprimée, ces variations de pression sont trop faibles pour influer sur les mouvements de la membrane (il n'en est pas de même dans le téléphone ordinaire, où l'on diminue beaucoup les vibrations de la membrane en appliquant l'oreille contre le pavillon).

D'autre part, pourvu que l'on n'emploie que des sons peu élevés (200 à 500 périodes), notablement plus graves que le son propre de la membrane, aucune résonance ne se produit, et le déplacement de la membrane est à chaque instant proportionnel à l'intensité du courant, avec le même coefficient de proportionnalité que si l'on opérait avec un courant continu.

On voit donc que l'étalonnement de l'appareil peut se faire en y envoyant un courant continu et en mesurant le déplacement de la membrane, ou, plutôt, le volume balayé par la membrane dans ce déplacement.

A cet effet, on ferme l'ouverture de la cavité cylindrique avec un bouchon que traverse un tube calibré contenant un index liquide, et l'on mesure les déplacements de l'index en fonction du courant, avec des courants assez faibles pour que les variations de volume observées restent proportionnelles au courant.

Avec le téléphone peu sensible que j'ai utilisé, les variations de volume étaient de 6.10^{-7} centimètre cube par microampère. Le volume d'air intéressé, en y comprenant l'air de l'oreille externe, était d'environ 90^{cm^3}. Les variations de pression dues aux compressions adiabatiques de l'air étaient donc voisines de 7.10^{-7} centimètre de mercure par microampère : le calcul est fait comme pour une compression adiabatique infiniment lente, et cela est légitime parce que la longueur du cylindre a été prise très petite par rapport à la longueur d'onde.

3. La mesure de la sensibilité absolue de l'oreille a été faite par plusieurs observateurs, avec des courants à 500 périodes et à 250 périodes.

La sensibilité, qui ne se mesure guère qu'à 25 pour 100 près, était à peu près la même pour les deux fréquences et se caractérisait par une intensité de courant de 0,04 microampère efficace.

Il semble donc résulter de ces expériences que le *seuil des sensations de l'oreille normale correspond à des variations de pression ayant une amplitude d'environ 4 dix-millionièmes de millimètre de mercure* (1).

SPECTROSCOPIE. — *Sur les raies ultimes ou de grande sensibilité des métaux, dans les spectres de dissociation.* Note de M. A. DE GRAMONT, présentée par M. A. Haller.

Au cours d'un nouveau travail sur les spectres d'étincelle des minéraux, poursuivi par les procédés photographiques dans les diverses régions du spectre, j'ai été amené à déterminer par quelles raies étaient représentés les divers corps simples se trouvant en faibles quantités, dans les substances volatilisées par la décharge de fortes capacités. Les raies d'un élément disparaissent successivement au fur et à mesure de la diminution de la teneur de celui-ci dans les divers échantillons examinés, et cet ordre de disparition est constant. On peut donc concevoir une *limite d'apparition totale* du spectre complet de l'élément, au-dessus de laquelle toutes ses raies seront présentes, et au-dessous de laquelle une partie seulement de celles-ci se manifesteront, puis disparaîtront tour à tour. Les dernières lignes qui persisteront seront des raies *ultimes*, qu'il faudra rechercher tout d'abord pour caractériser un corps en faible proportion.

Sir Norman Lockyer avait déjà observé « que, dans les mélanges de vapeurs et de gaz, les lignes les plus longues du composant le moins abondant restent encore vi-

---

(1) Cette valeur concorde suffisamment avec celle trouvée par Max Wien qui, en utilisant des résonances mécaniques et des amplifications optiques, était arrivé à mesurer les variations de pression dans les résonateurs de Helmholtz.

Ces résultats sont, par contre, beaucoup plus faibles que ceux obtenus par différents auteurs qui ont utilisé des méthodes analogues à celle indiquée autrefois par Lord Rayleigh. Cette méthode consiste à faire parler un tuyau sonore et à considérer l'énergie des vibrations obtenues comme égale à l'énergie dépensée pour insuffler l'air dans le tuyau sonore : il est clair que cette évaluation est faite excessivement par excès, et que tous les résultats obtenus par ces méthodes sont beaucoup trop grands.

sibles, après que les raies les plus courtes ont disparu, le spectre de chaque substance se simplifiant graduellement avec son pourcentage » (*Phil. Trans.*, 1873, 1874, et *Inorganic evolution*, p. 102). La longueur relative des raies étant délicate à déterminer et assez incertaine, je n'ai point été guidé par ce caractère. Pour un même élément, j'ai comparé les spectres fournis par des conditions thermiques ou électriques très différentes et j'ai constaté que les raies *ultimes* ne sont pas nécessairement les plus fortes de son spectre de dissociation, tel qu'on l'observe au-dessus de la *limite d'apparition totale*, mais bien les raies qui résistent à l'intercalation d'une forte self-induction (jusqu'à 0,025 henry) dans le circuit induit, ou qui continuent à rester fortes, soit dans l'arc, soit dans la flamme du chalumeau oxyhydrique, soit dans la région la plus chaude du bec Bunsen, c'est-à-dire la partie qui enveloppe immédiatement le cône bleu.

En sus de mes déterminations personnelles relatives à l'action de la self, je me suis reporté aux travaux de M. Hemsalech sur l'étincelle oscillante, de MM. Kayser et Runge sur l'arc, de M. Hartley sur la flamme du chalumeau, de M. de Watteville sur les différentes régions de la flamme. Il est résulté de cette étude que les raies qui, avec l'étincelle condensée, m'ont révélé la présence d'un corps en faible quantité, dans les minéraux, les alliages, ou les sels fondus, que ces raies ultimes sont des *raies de température relativement basse* visibles dans la flamme du chalumeau ou l'enveloppe du cône Bunsen.

Cette règle ne s'applique qu'aux métaux et, partiellement, à quelques métalloïdes dont je parlerai ultérieurement; on pourrait la présenter sous une autre forme en disant que la diminution, en teneur, d'un corps modifie son spectre, à l'intensité près, dans le même sens qu'un abaissement de température de la source lumineuse. Cette indication générale ne s'applique plus aux régions les moins chaudes des flammes, où, souvent, les raies les plus sensibles des températures supérieures ne sont plus représentées, et où d'autres raies, correspondant sans doute à des groupements constitutifs plus stables dans ces conditions, deviennent caractéristiques des faibles teneurs, comme par exemple 4226,9 du calcium et 4607,5 du strontium. Je donne ici les raies ultimes d'un certain nombre de métaux que j'ai étudiés, soit dans la partie visible avec deux prismes en flint, soit dans la région ultra-violette avec des spectrographes à systèmes optiques en quartz, ou en spath calcite, jusqu'aux environs de λ 2200. D'autres métaux, et certains métalloïdes, m'ont fourni des résultats semblables, mais je n'ai pu encore les étudier dans tout l'ultra-violet.

Les métaux alcalins donnant leurs spectres de lignes à basse température, les plus fortes raies de la flamme y sont les ultimes de l'étincelle; ainsi,

pour les raies rouges du *lithium*, dont 6708,2 est la plus sensible, on en trouvera un exemple frappant dans le texte des *Spectres lumineux*, p. 56, de M. Lecoq de Boisbaudran. Dans les régions aisément photographiables, les raies de grande sensibilité sont : pour le *lithium* la raie bleue 4602,5, pour le *potassium* le doublet violet (4047,4; 4044,3), pour le *sodium* le doublet ultra-violet (3303,2; 3302,5). Les intenses doublets ultra-violets du *cuivre* et de l'*argent* présentent une grande sensibilité : (3274,0; 3247,6) pour le cuivre, et (3383,0; 3280,8) pour l'argent. Les raies les plus persistantes de l'*or* sont, dans l'ultra-violet, 3122,9 et 2676,0. Pour le *magnésium*, la raie intense 2852,2 est d'une extrême sensibilité; on la voit, accompagnée de 2795,6, pour des traces de l'ordre du cent-millième, dans les minéraux. Le triplet bleu du *zinc* est presque aussi sensible que ses doublets ultra-violets qui se sont présentés en une seule raie chacun : 3345,2; 3303,0 (se confondant avec celui du sodium), 3282,4, ce dernier souvent masqué par la raie voisine, élargie, de l'argent. On connaît pour le *calcium* la grande sensibilité des raies [H] 3968,6 et [K] 3933,8; cette dernière paraît être l'ultime, ce qui confirme les essais de Sir William Huggins. Les raies correspondantes du *strontium*, 4215,7 et 4077,9, ont une sensibilité de même ordre. L'*aluminium* se reconnaît par son doublet (3961,7; 3944,2) aux limites de visibilité; ce métal ne donne pas de lignes dans les flammes; la dernière de ces deux raies paraît l'ultime. Dans toutes les sources lumineuses, le *thallium* est décelé, en faibles traces, par la raie verte classique 5350,7 et par l'ultra-violette 3775,9.

Les raies sensibles du *germanium* sont, dans l'ultra-violet, 3039,2 et 2651,4; les fortes raies visibles de l'orangé et du jaune sont peu sensibles et disparaissent avec une faible self-induction, ou par suppression du condensateur. De faibles traces d'*étain* se reconnaissent par sa forte raie bleue 4524,9, et surtout par ses raies ultra-violettes 3262,4 (l'ultime) et 2863,4. Le *plomb* est particulièrement typique par ses raies intenses de l'indigo 4387,1 et 4245,2, qui n'offrent aucune sensibilité et disparaissent rapidement soit par intercalation d'une self-induction, soit avec l'appauvrissement en plomb, tandis qu'au contraire la raie violette 4058,0, très persistante, présente une extrême sensibilité ainsi que les raies ultra-violettes 3683,6 et 3639,7. Des traces de *bismuth* sont décelées par sa raie bleue 4722,7, et surtout par l'ultra-violette 3067,8. Le *chrome* se montre facilement dans toutes les sources électriques et les flammes, par ses triplets : le vert, le bleu et l'ultra-violet (3605,5; 3593,6; 3578,8). Pour le *fer* les groupes du commencement de l'utra-violet (3929 à 3683) ont déjà été si-

gnalés comme fort sensibles, notamment dans les solutions, par Demarçay et, dans le chalumeau, par Hartley; j'ai constaté que le groupe très réfrangible, de basse température aussi (2767,6 à 2737,0), et la raie 3020,8 offraient une sensibilité bien supérieure, et notamment dans les minéraux.

En résumé, les raies ultimes, ou de grande sensibilité, sont les mêmes pour l'étincelle condensée, avec ou sans self, pour l'étincelle non condensée, pour l'arc et pour les flammes très chaudes. Cette remarque paraît susceptible de faciliter les recherches d'analyse spectrale.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Application de la loi de Trouton à la détermination des élévations moléculaires des points d'ébullition des dissolutions.* Note de M. **D.-E. Tsakalotos**, présentée par M. G. Lemoine.

I. L'équation de Clapeyron-Clausius et l'équation d'état de Clausius [1] montrent qu'il existe un rapport constant entre la chaleur moléculaire de vaporisation d'un corps et sa température absolue d'ébullition (à 760^{mm}) :

$$\frac{\text{ML}}{\text{T}} = \text{const.}$$

C'est la *loi de Trouton* (*Phil. Mag.*, 1884), déjà trouvée empiriquement par Despretz (*Ann. Ch. Phys.*, 1823).

Nernst a démontré récemment [2] que la valeur de l'expression $\frac{\text{ML}}{\text{T}}$ augmente régulièrement avec la température et cet accroissement est sensiblement proportionnel à log T : l'expression la plus approchée de la loi de Trouton serait

$$\frac{\text{ML}}{\text{T}} = 9{,}5 \log \text{T} - 0{,}007\,\text{T}. \tag{1}$$

En combinant cette relation (règle Trouton-Nernst) avec l'équation de Van't Hoff et Le Chatelier appliquée par Arrhénius et Beckmann [3]

---

[1] Le Chatelier, *Recherches sur les équilibres chimiques*. Paris, 1888, p. 189. — Batschinski, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. XLIII, 1903, p. 369.

[2] Nernst, *Nachr. d. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen*, 1906. — *Theoretische Chemie*. Stuttgart, 1906, p. 329.

[3] *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. IV, 1889, p. 550. — En admettant comme valeur de $\frac{\text{ML}}{\text{T}} = 20{,}6$, Beckmann avait proposé la formule $E = 0{,}00096\,\text{MT}$

à la détermination de constantes ébullioscopiques des dissolutions

$$E = \frac{0,02\,T^2}{L},$$

on obtient la relation

$$(2) \qquad E = M \frac{1}{475 \frac{\log T}{T} - 0,35},$$

qui permet de calculer les élévations moléculaires en connaissant seulement le poids moléculaire du dissolvant et son point d'ébullition. Nous avons calculé à l'aide de cette relation les valeurs de constantes ébullioscopiques des principaux dissolvants. Nous comparons ci-dessous ces valeurs aux valeurs expérimentales de E déterminées par Beckmann [1] et à celles que l'on obtient par la relation de Van't Hoff :

	T = (273 + t).	E. Formule (2).	E. Expérience.	E. Van't Hoff.
Oxygène (O^2)	90°,6	2,9	2,9	»
Chlore (Cl^2)	239,4	16,3	16,5	17,1
Brome (Br^2)	336	49,8	52	49,5
Anhydride sulfureux	263	15,9	15	14,9
Éther éthylique	308	21,2	21,1	21,5
Acétone	329,3	17,7	16,7	17,3
Sulfure de carbone	319,2	22,5	23,7	24,3
Chloroforme	334,2	36,9	36,9	38,2
Tétrachlorure de carbone	351,5	49,8	48	53,3
Bromure d'éthylène	400	68,6	64,3	74,9
Benzène	353,3	24,7	26,7	26,9
Nitrobenzène	478	51,0	50,4	»
Aniline	457	38,5	32,2	44,8

II. Pour les corps polymérisés à l'état liquide la relation n'est plus applicable, car la valeur de L se trouve alors beaucoup plus influencée que celle de T ; la formule (2) peut alors servir de *criterium dans la recherche de l'association moléculaire* d'un corps. Il est néanmoins possible de calculer

---

pour le calcul approximatif de constantes ébullioscopiques. Une formule analogue, $E = \frac{MT}{1060}$, a été déduite de l'équation de Clapeyron-Clausius par M. Taudler (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. LVII, 1907, p. 129).

(1) La constante ébullioscopique de l'oxygène est celle déduite des expériences de M. Hunter (*Journ. of physical Chemistry*, t. IV, 1906, p. 348).

dans ce cas les constantes ébullioscopiques des homologues d'une même série organique, car Louguinine ([1]) et R. Schiff ([2]) ont montré que la valeur de $\frac{ML}{T}$ reste sensiblement constante pour les différents corps d'une série, même lorsque les membres de cette série sont des corps associés : il suffit de connaître la constante de l'un d'eux; on aura ainsi

$$(3) \qquad \frac{E}{E_x} = \frac{MT}{M'T'}.$$

Nous avons calculé, à l'aide de cette relation (3), les constantes ébullioscopiques de la série des alcools, en admettant comme connue celle de l'alcool éthylique E = 11,5 (Beckmann) :

	T.	E : Form. (3).	E : Expérience.	E : Van't Hoff.
Alcool méthylique.......	340	7,6	8,4	8,6
» propylique	367,8	15,7	15,8	16,4
» isobutylique......	377,6	19,9	19,4	»
» isoamylique	404,5	25,3	25,7	26,9

Pour les corps polymérisés à l'état gazeux, la formule (3) peut être utilisée en admettant comme poids moléculaires ceux donnés par les densités prises aux points d'ébullition. Si l'on admet comme poids moléculaire de l'acide formique ([3]) à l'état de vapeur 1,7 × 46 environ et pour celui de l'acide acétique 1,61 × 60 et comme constante ébullioscopique du dernier acide la valeur E = 29,9, on trouve pour l'acide formique E = 23,3; cette valeur concorde avec celle que Beckmann ([4]) a déterminée expérimentalement : E = 22,8 et 24,3.

([1]) Louguinine, *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 645.

([2]) R. Schiff, *Liebig's Annalen*, t. CCXXXIV, 1886, p. 338.

([3]) Pour l'acide formique, valeur déduite des expériences de Bineau, *Ann. Chim. Phys.*, 3e série, t. XVIII, 1886, p. 226, et de Petterson et Ekstrand, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, t. XXIII, 1880, p. 1193. — Pour l'acide acétique *cf.* Baume et Tsakalotos, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 1907, p. 373.

([4]) *Zeitschrift für physik. Chem.*, t. LVII, 1907, p. 129.

CHIMIE. — *Sur les mélanges explosifs d'air et d'éther.* Note de M. J. MEUNIER, présentée par M. Troost.

La Note *Sur les limites d'inflammabilité des vapeurs combustibles,* que MM. Le Chatelier et Boudouard viennent de rappeler (voir ce Tome, p. 910) et qu'ils ont publiée en 1898, m'avait complètement échappé, sinon, je n'aurais pas manqué de la signaler dans ma précédente Note (voir ce Tome, p. 796).

Pour les vapeurs d'éther solubles dans l'eau, il faut évidemment éviter toute méthode où les manipulations de gaz se font sur l'eau.

J'ai complété les expériences exposées dans ma précédente Note et j'ai reconnu, contrairement à ce que j'avais pensé, qu'il n'était pas nécessaire, pour déterminer avec précision et rapidité les limites d'inflammabilité *supérieures* et *inférieures*, de recourir à des récipients de 1^l de capacité. Le poids des gouttes d'éther varie avec l'instrument qui les donne, mais il est bien constant pour un même instrument. J'ai dit comment je m'y prends pour m'en assurer. Ainsi, j'ai des pipettes qui donnent la goutte de 11^{mg} et un compte-gouttes qui donne celle de 15^{mg}. Dans un tube éprouvette de 190^{cm^3}, avec une goutte d'éther de 11^{mg}, j'obtiens exactement la limite *inférieure* d'inflammabilité, cela fait 58^{mg} au litre d'air, avec un tube de 252^{cm^3} et une goutte d'éther de 15^{mg}, même résultat, cela fait 59^{mg}; la température était de 15° à 18°. MM. Le Chatelier et Boudouard ont indiqué 60^{mg}; ces résultats s'accordent donc aux limites d'erreur près que la méthode comporte.

En répétant le même essai avec un tube de 500^{cm^3} et 2 gouttes de 15^{mg}, l'inflammabilité n'est pas aussi facile à obtenir; j'attribue cela à ce que, sur ce volume plus grand, le mélange d'éther et d'air s'effectue d'une façon moins parfaite.

On voit donc qu'en employant des tubes éprouvettes, non pas d'un volume unique, mais d'une capacité en rapport avec le poids de la goutte d'éther ou d'un autre liquide combustible, on peut arriver simplement et rapidement à déterminer les limites d'inflammabilité. J'utiliserai ce principe.

La limite *supérieure* d'inflammabilité de l'éther me paraît bien être de 195^{mg}. On peut adopter pratiquement le nombre de 200^{mg} que j'ai déjà indiqué.

Je suis en mesure aujourd'hui de mieux analyser que précédemment les diverses phases d'explosivité des mélanges d'éther et d'air. A la limite inférieure, soit 58^{mg} à 60^{mg} au litre d'air, il n'y a qu'une inflammation

lente, sans aucun bruit, par la flamme de l'allumette. Que le mélange contienne 1^{mg} ou 2^{mg} de moins, l'inflammation ne se produit pas et, si on laisse tomber l'allumette dans le tube, elle continue à brûler aux dépens de l'oxygène qui ne se porte pas sur la vapeur d'éther. En augmentant la proportion d'éther, l'explosion commence à se produire et devient violente pour 100^{mg}, elle demeure violente jusqu'à 170^{mg} ou 175^{mg}, elle l'est extrêmement pour les proportions de 120^{mg} à 150^{mg}, puis, à partir de 175^{mg}, elle se calme peu à peu et, si l'on me permet cette expression, elle meurt entre 190^{mg} et 200^{mg}. A partir de 200^{mg} le phénomène change, et l'allumette enflammée, en tombant dans l'éprouvette, s'éteint en tous ses points incandescents. L'excès de vapeur d'éther entrave l'action de l'oxygène de l'air sur l'allumette et cet excès de vapeur joue le rôle *d'extincteur* (¹).

Voici, relativement aux vapeurs d'éther, des remarques qui peuvent être utiles pour certaines industries, en particulier pour celles de la fabrication de la soie artificielle, de la fabrication des poudres à base de fulmicoton et pour le régime des locaux de conservation de ces poudres, les magasins, les soutes de navire de guerre, etc., où la ventilation doit être très faible, ou même évitée. Les vapeurs d'éther, étant 2 fois et demie plus lourdes que l'air, tendent à s'accumuler en couches dans les parties basses et près du sol : ce fait est connu dans les fabriques d'éther, où l'on recherche grossièrement l'éther en recueillant l'air près du sol et en le sentant. La considération suivante permettra de se rendre compte du danger qui peut résulter de cette accumulation en un local non aéré. Supposons que ce local soit de 30^{m^3} et qu'il ait 3^m de hauteur, le mélange à 100^g par mètre cube étant très explosif, par suite de l'accumulation, 100^g d'éther suffiront pour former près du sol une couche très explosive de 10^{cm}, 200^g une couche de 20^{cm}, ainsi de suite. Il est donc important de puiser de l'air en ces couches pour le soumettre à l'essai dont j'ai donné les principes dans ma Note précédente (p. 798), et à l'exécution duquel je compte apporter bientôt de notables perfectionnements.

(¹) Ces propriétés successives paraissent générales pour les mélanges d'air et de vapeurs combustibles. Ainsi, le sulfure de carbone a des limites d'inflammabilité beaucoup plus étendues que celles de l'éther, et j'ai reconnu, par le procédé ci-dessus, qu'il en fallait près de 900^{mg} pour atteindre la limite supérieure d'inflammabilité, c'est-à-dire 4 fois et demie plus que d'éther; et, de fait, l'allumette s'éteint en un mélange effectué en cette proportion.

CHIMIE. — *Déshydratation catalytique des alcools par le phosphore amorphe et les phosphates.* Note de M. **J.-B. Senderens**, présentée par M. G. Lemoine.

Le phosphore amorphe employé dans ces expériences est celui qui est livré par le commerce sous la forme d'une poussière impalpable, onctueuse au toucher, de couleur violacée; sa densité était 2,165. J'avais pensé tout d'abord qu'il agirait sur les alcools comme réducteur et que l'on aurait, par exemple, avec l'*alcool éthylique*,

$$3C^2H^5OH + P^2 = P(OH)^3 + PH^3 + 3C^2H^4,$$

c'est-à-dire 25 pour 100 de PH^3 pour 75 pour 100 d'éthylène.

Le dégagement gazeux commence vers 215° et devient abondant à 230°-240°, mais le gaz ne renferme que 5 pour 100 de PH^3, le reste étant de l'éthylène.

L'alcool *propylique* a donné sensiblement les mêmes résultats.

Avec le *butanol*, le gaz commence à se dégager à 180°, et à 205° où il est abondant il ne renferme que 3 pour 100 de PH^3.

La proportion de PH^3 se réduit à 0,8 pour 100 pour l'alcool *isobutylique primaire* à 185°, et elle est nulle pour l'alcool *isopropylique* et le *triméthylcarbinol* à 150°, où les gaz se dégagent avec abondance et ne renferment que les carbures éthyléniques correspondants.

On se trouve donc en présence d'une action catalytique du phosphore amorphe sur les alcools, qui les décompose en eau et carbure éthylénique. Le pouvoir réducteur ne paraît intervenir que vers 180° et, comme il était facile de le prévoir, il augmente avec la température. L'hydrogène phosphoré n'est mêlé au carbure qu'à l'état de traces ou en quantité minime, qu'il est facile de retenir par un simple barbotage dans un tube de Liebig, à travers une solution concentrée de sulfate de cuivre légèrement chauffée.

Le phosphore amorphe serait, par conséquent, tout indiqué pour la préparation des oléfines, si son pouvoir catalytique ne se modifiait pas avec ses différentes variétés. Or il n'en est pas ainsi. J'ai rencontré un de ces phosphores, d'un rouge plus foncé que le précédent, d'un grain plus grossier et à reflets cristallins, ayant 2,145 comme densité et qui est bien moins actif vis-à-vis des alcools, qu'il ne commence à décomposer qu'au-dessus

de 260°, lorsque le phosphore rouge se transforme en phosphore ordinaire.

Ces difficultés disparaissent lorsque, au lieu du phosphore amorphe, on s'adresse aux phosphates, et avec ces derniers composés on se trouve en possession d'une méthode générale de préparation des *oléfines* et des *cyclènes* à partir des alcools forméniques et cycliques.

Mes essais ont porté sur divers phosphates ; c'est celui d'alumine PO^4Al qui a paru le plus actif, et c'est avec ce phosphate pur, en poussière, préalablement calciné dans un creuset de platine et chauffé ensuite dans un tube de verre, d'après le dispositif ordinaire, qu'ont été obtenus les résultats résumés ici et qui feront l'objet d'un Mémoire plus étendu :

Alcool éthylique. — Le dégagement d'éthylène pur commence vers 330° et devient abondant à 380°.

Propanol-1 (1) donne du propylène pur vers 300° et avec abondance à 340°.

Butanol-1 se décompose au-dessous de 300° et donne avec abondance, à 320°, un mélange de 27 pour 100 d'isobutylène et de 73 pour 100 de butène-1.

Alcool isobutylique (méthyl-2-propanol-1) donne dès 280° et avec abondance à 310° un mélange de 68,5 pour 100 d'isobutylène et de 31,5 pour 100 de butène-1.

Triméthylcarbinol, décomposé dès 140°, donne à 200° un bon dégagement d'isobutylène pur.

Alcool isopropylique (propanol-2), décomposé dès 250°, donne à 300° un excellent dégagement de propène.

Alcool isoamylique de fermentation, chauffé de 300° à 350°, fournit un liquide qui distille de 27° à 35°, composé principalement de méthyl-2-butène-3 et de méthyl-2-butène-1, avec de petites quantités de triméthyléthylène et de pentène-1.

Alcool amylique tertiaire donne le triméthyléthylène.

Alcool octylique normal fournit l'octylène-α qui bout à 122°-123°.

Alcool octylique secondaire donne un octylène qui bout à 120°,5-121°,5.

La méthode de déshydratation par les phosphates, et particulièrement par le phosphate d'alumine, s'applique avec la plus grande facilité aux alcools de la série cyclique. En opérant sur un certain nombre de cyclohexanols, j'ai constaté que leur déshydratation se faisait au-dessous de 300° et que jusqu'à 400° elle s'accomplissait sans aucune perturbation. Entre 300° et 350° et avec une vitesse de 12^g à 15^g à l'heure, j'ai obtenu, avec un rendement total, les *cyclènes* correspondant au *cyclohexanol*, aux trois *méthylcyclohexanols*, au *diméthylcyclohexanol*-1-3-4, au *menthol*.

---

(1) Cet alcool et les suivants ont été fournis par la maison Kahlbaum.

Les alcools ne sont pas, d'ailleurs, les seuls composés organiques qui se prêtent à ce genre de déshydratation, comme aussi en dehors des phosphates j'ai rencontré, dans le cours de mes recherches, d'autres catalyseurs, mais de moindre importance. Parmi ces derniers, il faut distinguer toutefois les silicates, dont je poursuis l'étude en ce moment, et la silice, qui présente la propriété singulière d'être, selon son état cristallisé ou amorphe, catalyseur déshydrogénant ou catalyseur déshydratant.

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'amalgame de magnésium sur les aldéhydes.* Note [1] de MM. **André Kling** et **Paul Roy**, présentée par M. Troost.

Au cours d'un travail de M. L. Meunier sur l'amalgame de magnésium, il est dit que ce dernier condense l'aldéhyde en un glycol butylénique. Ayant eu à répéter cette action, nous nous sommes proposé de l'étendre à quelques autres aldéhydes grasses ou aromatiques et de fixer le mécanisme de la réaction.

Nous avons opéré la réaction, suivant les indications de M. L. Meunier [2], en employant le benzène comme solvant.

Le produit de la réaction est versé dans de l'eau froide additionnée d'un peu d'acide sulfurique. Il se sépare une couche benzénique qu'on décante et qu'on distille.

La solution aqueuse neutralisée exactement par CO^3K^2 est évaporée à sec vers 40°, et le résidu obtenu est épuisé au chloroforme. Les solutions chloroformiques sont distillées à leur tour. Dans toutes les réactions indiquées ci-dessous, il se produit des quantités importantes de résines qui réduisent considérablement les rendements.

Résultats. — 1° *Aldéhyde formique.* — Avec le trioxyméthylène pas de réaction ni à froid ni à chaud.

2° *Aldéhyde éthylique.* — Réaction très violente, il est nécessaire d'étendre l'aldéhyde avec du benzène et de refroidir par des affusions d'eau le ballon dans lequel s'effectue la réaction.

---

(1) Présentée dans la séance du 13 mai 1907.

(2) L. Meunier, *Comptes rendus*, t. CXXXIV, p. 472.

On a obtenu comme produit principal un liquide oléagineux bouillant à 203°-204° sous 760mm et qui à l'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^4H^{10}O^2$.
C............	52,99	53,3
H...........	11,18	11,3

C'est donc un glycol butylénique. Mais son point d'ébullition ne permet pas de le considérer, avec M. L. Meunier, comme un glycol bisecondaire

$$CH^3 - CHOH - CHOH - CH^3,$$

et le rapproche plutôt du glycol de l'aldol $CH^3 - CHOH - CH^2 - CH^2OH$.

Pour trancher ce point nous avons utilisé la méthode de différenciation des alcools et des glycols décrite par l'un de nous [1].

	Densités de vapeurs prises aux températures d'ébullition de			
	Naphtaline.		Anthracène.	
	Densité trouvée.	Rapport : densité normale / densité trouvée.	Densité trouvée.	Rapport : densité normale / densité trouvée.
$CH^3CHOHCH^2CH^2OH$...	3,06	1,01	3,02	1,01
$CH^3CHOHCHOHCH^3$...	2,96	1,07	1,20	2,60
Glycol obtenu par l'action de l'amalgame de Mg sur l'aldéhyde............	2,99	1,04	3,15	0,99

Le glycol formé est bien le glycol de l'aldol et non le butane diol 2.3. Le rendement en glycol est d'environ 15 pour 100 de l'aldéhyde mise en œuvre.

3° *Aldéhyde propylique.* — Réaction peu vive. Le produit obtenu ne bout pas à point fixe, c'est un mélange d'un glycol et de son éther propionique. Saponifié par de la potasse alcoolique il fournit définitivement du propionate de potasse et un glycol en C^6 bouillant à 214°-215° sous 760mm et à 174° sous 70mm.

Analyse :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{14}O^2$.
C................	60,87	61,01
H................	11,96	11,86

(1) Kling et Viard, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 1172.

Ce glycol est le méthyl-2.pentane diol-1.3.

$$CH^3.CH^2CHOH.\underset{\displaystyle |\atop CH^3}{CH} - CH^2OH$$

déjà décrit par Talberg, qui l'a obtenu par aldolisation de l'aldéhyde propylique à l'aide de la potasse.

Pour le prouver nous avons déterminé et comparé les constantes physiques de notre glycol et de celui de Talberg, ainsi que celles des deux acétines que nous avons formées en faisant bouillir chacun de ces glycols avec un excès d'anhydride acétique, puis lavant le produit par du CO^3Na^2 faible, séchant et rectifiant dans le vide.

	Point de fusion.	Point d'ébullition sous 760^{mm}.	Point d'ébullition des acétines sous 75^{mm}.	Indication de saponification des acétines.	Indication de saponification calculée pour la monoacétine.
Glycol de Talberg........	—32°	214°	178°-180°	34°,8	= 35°,0
Glycol obtenu par MgHg sur l'aldéhyde propylique	—33°	214°-215°	178°-180°	35°,4	

L'identité des deux glycols est donc établie.

Le rendement en $CH^3.CH^2CHOH.\underset{\displaystyle |\atop CH^3}{CH} - CH^2OH$ oscille entre 10 et 12 pour 100.

4° *Aldéhyde benzoïque.* — (Pure et à peu près exempte de produits d'oxydation spontanée à l'air).

Nous avons obtenu :

a. Du benzoate de magnésie;

b. De l'éther benzoïque de l'alcool benzylique;

c. Une petite quantité d'hydrobenzoïne iso (point de fusion = 125°).

5° *Chloral.* — Pas de réaction. Par distillation on régénère tout le chloral non altéré par son contact avec l'amalgame.

Conclusions. — L'amalgame de magnésium agit sur les aldéhydes grasses pour les aldoliser comme le feraient les alcalis caustiques, puis réduit l'aldol formé.

Le mécanisme de la réaction nous paraît être le suivant :

L'aldéhyde, au contact de l'amalgame de magnésium, agit suivant ses deux formes desmotropiques différentes

$$CH^3C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix} \quad \text{et} \quad CH^2 = C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

qui, avec le Mg, donnent le complexe

$$CH^3-\overset{\diagup O - Mg \diagdown}{\underset{\diagdown H}{C}}- CH^2 - C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown OH\end{matrix},$$

lequel se décomposant par l'eau fournit

$$CH^3C\begin{matrix}\diagup O - Mg \diagdown \\ \diagdown H\end{matrix} CH^2 - C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown OH\end{matrix} + 2H^2O = CH^3\overset{\diagup OH}{\underset{\diagdown H}{C}}-CH^2-\overset{\diagup H}{\underset{\diagdown OH}{C}}-H + Mg(OH)^2.$$

Ce qui rend très vraisemblable cette hypothèse, c'est la remarque que, dans l'aldolisation par l'amalgame de magnésium, la soudure se produit toujours sur l'atome de C voisin du groupement $-C\begin{matrix}/\!\!/ O\\ \diagdown H\end{matrix}$. Si cet atome de C ne se trouve pas dans les conditions nécessaires pour la création de la forme desmotropique non saturée $-C=C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown OH\end{matrix}$, la soudure ne se produit pas (cas du chloral), ou alors se produit entre les atomes de C des groupements fonctionnels aldéhydiques (cas de l'aldéhyde benzoïque).

Quant à la production simultanée d'alcool et d'acide correspondant à l'aldéhyde employée, c'est-à-dire d'un dérivé d'oxydation et d'un dérivé de réduction de cette aldéhyde, elle constitue un fait déjà fréquemment signalé dans l'action des bases sur les aldéhydes.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les combinaisons doubles du sesquisulfure d'aluminium avec les protosulfures de chrôme, de nickel, de cobalt et de magnésium*. Note de M. Marcel Houdard, présentée par M. Ditte.

Nous avons signalé, dans une Note antérieure [1], la formation des sulfures doubles d'aluminium et de manganèse, d'aluminium et de fer, par fusion d'un mélange des sulfures dans une atmosphère d'hydrogène sulfuré.

Nous avons tenté depuis de préparer des composés analogues par sulfuration de l'aluminium en présence des autres métaux de la famille du fer.

---

(1) M. Houdard, *Comptes rendus*, t. CXLIV, 15 avril 1907, p. 801.

Le sesquisulfure de chrome s'unit aux monosulfures pour former des combinaisons analogues aux chromites $Cr^2O^3M''O$. Gröger [1], en fondant de l'oxyde de chrome avec du carbonate de soude ou de potasse et du soufre, a obtenu les composés $Cr^2S^3Na^2S$ et $Cr^2S^3K^2S$, qui lui ont fourni ainsi qu'à Schneider [2], par double décomposition avec les sels métalliques correspondants, les sulfures : Cr^2S^3SnS ; Cr^2S^3CoS ; Cr^2S^3NiS. Christensen [3] par la même méthode a préparé Cr^2S^3CdS. Gröger [4], en chauffant dans l'hydrogène sulfuré le chromite de manganèse, et Smith [5], les chromites de zinc et de fer, ont obtenu les combinaisons : Cr^2S^3MnS ; Cr^2S^3ZnS ; Cr^2S^3FeS. Nous avons cru intéressant de rechercher si en sulfurant le chrome, en présence de l'aluminium, on obtiendrait un mélange ou une combinaison des deux sesquisulfures ou si le chrome passant à l'état de protosulfure, il y aurait formation d'un composé double de la forme Al^2S^3CrS.

Nous avons chauffé dans l'hydrogène sulfuré le mélange suivant :

Al^2.......	5g,4 + 1,6 (excès)
Cr........	5g,6

Nous avons obtenu une masse cristalline noire, attaquable par l'eau avec dégagement d'hydrogène sulfuré et dépôt d'alumine; il reste un résidu cristallin noir rougeâtre qui, pulvérisé et lavé à l'acide chlorhydrique étendu, puis soumis à l'analyse, présente la composition suivante :

	I.	II.	Calculé pour Al^2S^3CrS.
Al pour 100........	22,62	22,22	23,12
Cr »	24,01	23,40	22,21
S »	55,31	54,12	54,67

En présence d'un excès de chrome, il ne semble pas d'ailleurs qu'il y ait, dans ces conditions, formation du sesquisulfure de ce métal. La masse cristalline obtenue ne s'attaque que très difficilement par l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. L'acide azotique détruit peu à peu la combinaison double et laisse un résidu minime de cristaux noirs, qui présentent les propriétés du protosulfure de chrome.

---

(1) Gröger, *Monatshefte*, 1880, p. 242.
(2) Schneider, *J. f. prakt. Chem.*, 2e série, t. LVI, 1897, p. 401.
(3) Christensen, *J. f. prakt. Chem.*, t. XLV, 1892, p. 371.
(4) Gröger, *Ann. Ph. Ch. Wiedm.*, t. LXXXI, p. 531.
(5) Smith, *Ann. Liebig*, t. CXCIV, 1878, p. 304.

Le nickel et l'aluminium, mélangés suivant le rapport de Al^2 à Ni avec un léger excès d'aluminium et chauffés, dans l'hydrogène sulfuré, au four à vent, nous ont donné une matière fondue, noirâtre, très bien cristallisée, à cassure présentant des surfaces de clivage très nettes. L'attaque de ce produit par l'eau donne lieu à la décomposition de l'excès de sulfure d'aluminium et libère des paillettes cristallines rougeâtres qui s'altèrent en devenant peu à peu noires. Nous n'avons pu réussir à isoler un composé défini; il semble qu'il y ait hydratation et oxydation du produit séparé.

Le cobalt traité d'une manière semblable fournit une masse cristalline jaune, mais le composé séparé par l'eau, à l'état de paillettes jaune d'or, s'altère rapidement en changeant de teinte et devient ainsi peu à peu noir. Il en est de même avec tous les réactifs que nous avons employés.

Enfin nous avons essayé de préparer le sulfure double Al^2S^3MgS correspondant au spinelle Al^2O^3MgO.

Nous avons mélangé les deux métaux en poudre grossière, suivant le rapport de Al^2 à Mg. La matière fondue que nous avons obtenue est cristalline, à cassure rosée. Traitée par l'eau, par l'alcool à 90°, l'acide acétique cristallisable étendu par de l'alcool absolu, l'eau privée d'oxygène par ébullition prolongée dans le vide et saturée ensuite d'hydrogène, cette masse se délite en dégageant de l'hydrogène sulfuré et libère des paillettes roses qui ne tardent pas à changer de couleur et deviennent vert foncé. Séchés dans le vide ou à l'air, après lavage à l'alcool puis à l'éther absolu, ces cristaux s'oxydent et deviennent peu à peu incolores.

Les propriétés optiques des cristaux et l'examen des formes cristallines des produits bruts révèlent leur structure cubique. Les combinaisons que nous avons pu isoler et analyser . Al^2S^3MnS, Al^2S^3FeS, Al^2S^3CrS, peuvent être rapprochées du spinelle dont ils offrent la structure cristalline, et comparés aux spinellides avec substitution du soufre à l'oxygène dans ces composés.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la dissociation des silicates de lithium.* Note de M. **Edgard Derome**, présentée par M. Ditte.

Dans ses recherches sur la dissociation du carbonate de lithium (*Comptes rendus*, t. CXXXVI, 1903), M. Paul Lebeau a constaté que ce phénomène se manifeste non seulement par une perte d'anhydride carbonique, mais encore par une perte de lithine assez abondante pour provo-

quer en quelques heures la volatilisation apparente totale d'une masse de carbonate chauffée dans le vide aux environs de 1000°.

Il était intéressant de rechercher si les silicates de lithium pouvaient eux aussi subir, dans les mêmes conditions, une dissociation partielle ou totale, dont la caractéristique serait la formation d'une phase lithine gazeuse aux dépens de la masse de silicate fondue.

La dissociation s'effectue dans un tube de porcelaine où l'on a fait préalablement le vide et que chauffe un four électrique à résistance dont la température est mesurée par une pince thermoélectrique. Cette température est réglée au moyen d'un rhéostat interposé sur le circuit. Le produit est placé dans une petite nacelle de platine préservée du contact de la couverte intérieure du tube de porcelaine par une seconde nacelle et une feuille de platine formant grossièrement couvercle.

Si le silicate émet de la vapeur de lithine, celle-ci viendra se condenser sur la couverte du tube de porcelaine, provoquant ainsi une distillation continue dont nous pourrons mesurer la vitesse par des pesées et des analyses opportunes.

Mes premières expériences ont porté sur un verre de lithium obtenu en chauffant quelques heures à 900°, dans un courant d'hydrogène, un mélange de silice et de carbonate de lithium.

Voici quels ont été les résultats obtenus à la température de 1100° :

	Poids de silice.	Poids de lithine.	Formule.
Mélange initial..........	0,0672	0,0854	$SiO^2, 2,56\,Li^2O$
Chauffé 3h m..............	»	0,0800	$SiO^2, 2,39\,Li^2O$
» 5..............	»	0,0766	$SiO^2, 2,29\,Li^2O$
» 9.30...........	»	0,0694	$SiO^2, 2,08\,Li^2O$
» 19.30...........	»	0,0664	$SiO^2, 1,99\,Li^2O$
» 29.30...........	»	0,0651	$SiO^2, 1,95\,Li^2O$

La vitesse de dissociation, qui décroît très lentement dès le début, diminue brusquement aux environs de $SiO^2, 2Li^2O$.

La lenteur de la dissociation ne m'a pas permis de poursuivre à cette température.

Dans une seconde série d'expériences, j'ai voulu partir d'un des silicates cristallisés signalés par Hautefeuille et Margottet (*Comptes rendus*, t. XCIII, 1881).

J'ai obtenu le silicate SiO^2, Li^2O parfaitement pur et cristallisé, en chauffant pendant 6 heures au rouge sombre, en creuset ouvert, le mélange $5\,SiO^2, 2\,Li^2O$ en suspension dans le chlorure de lithium fondu.

Ce silicate dissocié à 1300° m'a donné les résultats suivants :

	Poids de silice.	Poids de lithine.	Formule.
Silicate initial...........	0,2087	0,1936	SiO^2, Li^2O
Chauffé 9 heures........	»	0,0786	$1,32\,SiO^2, Li^2O$
» 19 »	»	0,0572	$1,81\,SiO^2, Li^2O$
» 35 »	»	0,0382	$2,71\,SiO^2, Li^2O$
» 51 »	»	0,0316	$3,27\,SiO^2, Li^2O$
» 67 »	»	0,0293	$3,54\,SiO^2, Li^2O$

La vitesse de dissociation décroît continuellement; mais cette décroissance devient très rapide aux approches de $5\,SiO^2, Li^2O$, ce qui porte à croire que ce dernier silicate est très peu dissocié à 1300°.

L'examen microchimique du résidu obtenu m'a montré qu'il était formé en majeure partie de piles de lamelles en tous points semblables à celles obtenues dans certaines de mes expériences répétées de Hautefeuille et Margottet et paraissant par conséquent répondre à la formule $5\,SiO^2, Li^2O$.

Il est vraisemblable que la dissociation de ce silicate pourrait être également observée, et que l'on en arriverait, après un temps de chauffe suffisant, à tendre vers la silice pure.

Je poursuis des recherches analogues sur la dissociation des autres silicates alcalins.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude du paroxybenzoate de calcium.* Note de M. ŒCHSNER DE CONINCK.

Dans ma dernière Note (*Comptes rendus*, 8 avril 1907) j'ai fait connaître la solubilité de ce sel dans l'eau; or le nombre que j'ai indiqué se rapporte au sel monohydraté. Par le calcul on trouve le coefficient α égal à $1^g,03$ *pour le même sel anhydre*, dans les mêmes conditions de température.

Action de l'eau. — Si l'on fait agir, vers $+15°$, une petite quantité d'eau sur le paroxybenzoate de calcium, il y a combinaison; il se fait un monohydrate. Non seulement il y a prise en masse du sel avec l'eau, dans ces conditions, mais l'hydrate formé est cristallin.

Si l'on fait agir un *excès d'eau* sur le sel, à 18°, on remarque que la dissolution ne s'opère que peu à peu. Pour l'accélérer, il faut agiter fortement avec une baguette de verre, mais alors on observe que les dernières paillettes, *au moment où elles vont se*

dissoudre, jettent un vif éclat, en vertu d'un phénomène de triboluminescence. Je l'ai observé trois fois, en préparant les solutions à 1,5 et à 2 pour 100.

Lorsque j'ai préparé la solution à 3 pour 100, à +17°, j'ai vu que le sel se dissolvait partiellement, en donnant une solution trouble tout d'abord, mais qui devenait parfaitement limpide. Cette solution fut abandonnée en vase clos jusqu'au lendemain, et la température s'abaissa pendant la nuit de +17° à +5°, pour remonter à +14°, dans la matinée : la couche supérieure était restée absolument limpide et renfermait le monohydrate.

Dans la couche inférieure, il s'était produit un trouble; j'ai pu observer que le sel, qui était à l'état d'émulsion, *s'agglomérait* peu à peu; l'analyse a montré qu'il était perhydraté.

Les solutions aqueuses limpides et étendues de paroxybenzoate de calcium laissent déposer, avec le temps, un sel d'aspect cotonneux, en masses glaireuses et légères, ressemblant à un précipité floconneux; il est resté totalement insoluble; c'est un mélange de plusieurs hydrates d'un sel allotropisé, parmi lesquels paraît prédominer un trihydrate.

J'ai déterminé les poids spécifiques de six solutions aqueuses du paroxybenzoate de calcium :

Proportion du sel dissous pour 100.	Températures observées.	Poids spécifiques.
0,5	+16°	0,9930
0,8	+16	0,9973
1	+18	1,0024
1,5	+15	1,0065
2	+18	1,0138
2,5	+18	1,0156

Solutions dans l'alcool éthylique (*à* 95°). — Ces solutions, d'abord opalescentes, se clarifient peu à peu :

Solution à 0,5 pour 100, à +16° .... D = 0,8128
» 1 » +18°,5......... D = 1,0147

Action de $CH^3.OH$. — Le paroxybenzoate de calcium anhydre se combine avec le méthanol pur; la combinaison se fait même en présence d'un fort excès de cet alcool (voyez ma Note du 8 avril 1907, *loc. cit.*).

Action de $C^2H^5.OH$. — Dans les conditions où j'ai opéré je n'ai pas observé de combinaison entre le paroxybenzoate de calcium et l'alcool éthylique (marquant 95°).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les produits de condensation de l'oxalate d'éthyle avec la diméthylaniline en présence du chlorure d'aluminium.* Note de **M. A. Guyot**, présentée par M. A. Haller.

J'ai montré dans une précédente Communication (*Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 1051) que les éthers oxaliques sont susceptibles de réagir sur les amines aromatiques tertiaires, en présence de chlorure d'aluminium, pour donner naissance à une série de produits de condensation plus ou moins avancés, selon les conditions dans lesquelles on opère. Le but de la présente Note est de préciser ces conditions en décrivant avec quelques détails les circonstances dans lesquelles se forment les différents produits de condensation de l'oxalate d'éthyle avec la diméthylaniline.

p.-Diméthylamidophénylglyoxylate d'éthyle

$$(CH^3)^2N - C^6H^4 - CO - CO^2C^2H^5.$$

— Ce composé constitue le premier terme de l'action de l'oxalate d'éthyle sur la diméthylaniline et s'obtient avec un rendement de 60 pour 100 du rendement théorique, quand on opère dans les conditions suivantes : à une solution de 80^g de chlorure d'aluminium dans 150^g d'éther anhydre on ajoute rapidement et en agitant une solution de 30^g d'oxalate d'éthyle et de 49^g de diméthylaniline dans 150^g d'éther anhydre. Une vive réaction se déclare, l'éther entre en ébullition et se colore en brun foncé. Lorsque la réaction est calmée on décompose le produit par de la glace. Tout l'éther glyoxylique formé et la diméthylaniline en excès passent dans la solution éthérée. Cette dernière, séchée, filtrée et concentrée, laisse un résidu qu'on traite par un courant de vapeur d'eau, l'éther glyoxylique n'étant pratiquement ni saponifiable, ni entraînable par la vapeur. Il reste une huile jaune qui se solidifie vers 90° et qui représente l'éther *p*.-diméthylamidophénylglyoxylique presque chimiquement pur. Par cristallisation dans l'alcool on obtient de magnifiques feuillets jaunes, fondant à 95°, que nous avons identifiés avec un échantillon d'éther préparé par la méthode de Michler et Hanhardt (*Ber. d. deutsch. chem. Gesell.*, t. X, p. 2081).

Tétraméthyldiamidodiphénylglycolate d'éthyle

$$[(CH^3)^2N - C^6H^4]^2COH - CO^2C^2H^5.$$

— Ce composé se rencontre comme produit secondaire dans la préparation

de l'éther glyoxylique précédent; on le trouve dans la portion aqueuse provenant de la décomposition par la glace du produit de la réaction et l'on reconnaît sa présence à la coloration bleu vert qu'il communique à cette portion. Pour l'isoler, il suffit d'ajouter à la liqueur un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de zinc; le chlorozincate se précipite aussitôt en fines aiguilles mordorées d'où il est facile d'extraire la base libre. Toutefois, lorsqu'on se propose de préparer spécialement ce produit, il est préférable de modifier les proportions précédentes et d'opérer comme suit :

A un mélange de 30^g d'oxalate d'éthyle et de 80^g de diméthylaniline dans 100^{cm^3} d'éther anhydre on ajoute brusquement, en une seule fois, 81^g de chlorure d'aluminium dissous dans 200^{cm^3} d'éther anhydre. Une vive réaction se produit et la plus grande partie de l'éther distille. Quand la réaction est calmée on ajoute de nouveau 500^{cm^3} d'éther anhydre et l'on décompose le contenu du ballon par de la glace en *évitant toute élévation de température*. La couche éthérée est jaune; elle renferme la diméthylaniline en excès et une petite quantité d'éther diméthylamidophénylglyoxylique qui a échappé à une condensation plus profonde. La couche aqueuse est d'un bleu verdâtre; elle renferme tout l'éther glycolique à l'état de chlorhydrate. Par additions successives de chlorure de zinc et de chlorure de sodium, on précipite intégralement le chlorozincate de cet éther en petites aiguilles mordorées qu'on essore et lave sur l'essoreuse à l'eau saturée de chlorure de sodium. Pour isoler la base libre il suffit d'abandonner à elle-même la solution aqueuse bleu indigo de ce chlorozincate. Elle se décompose spontanément par hydrolyse et laisse déposer des cristaux d'hydrol absolument pur.

Le tétraméthyldiamidodiphénylglycolate d'éthyle cristallise de l'alcool bouillant en beaux prismes incolores et transparents fondant à 112° et jaunissant très rapidement à la lumière. C'est un hydrol de Michler exocarboxylé; comme ce dernier il se dissout dans l'acide acétique avec une coloration bleu indigo intense et se condense avec les amines aromatiques tertiaires en solutions aqueuses, neutres ou acides, pour donner des dérivés du triphénylméthane conformément à l'équation

$$\begin{matrix}(CH^3)^2N - C^6H^4 \\ (CH^3)^2N - C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}OH \\ CO^2C^2H^5\end{matrix} + R^2N - C^6H^5 = \begin{matrix}(CH^3)^2N - C^6H^4 \\ (CH^3)^2N - C^6H^4 \\ R^2N - C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!C - CO^2C^2H^5.$$

Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration jaune intense; cette solution chauffé vers 140° dégage de l'oxyde de carbone en abondance. Le produit de la réaction, étendu d'eau et neutralisé à l'ébullition par un excès d'acétate de soude, laisse déposer des feuillets nacrés fondant à 172°, constitués par de la tétraméthyldiamidobenzophénone

absolument pure et formée avec un rendement sensiblement théorique; l'équation suivante rend compte de sa formation :

$$\begin{matrix}(CH^3)^2N - C^6H^4 \\ (CH^3)^2N - C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}OH \\ COOH\end{matrix} = CO + H^2O + \begin{matrix}(CH^3)^2N - C^6H^4 \\ (CH^3)^2N - C^6H^4\end{matrix}\!\!>\!CO.$$

Hexaméthyltriamidotriphénylacétate d'éthyle

$$[(CH^3)^2N.C^6H^4]^3C - CO^2C^2H^5.$$

— Ce composé, qui constitue le produit de condensation ultime de l'oxalate d'éthyle avec la diméthylaniline, s'obtient avec un rendement de 70 pour 100 du rendement théorique lorsqu'on opère dans les conditions suivantes :

A un mélange de 6g d'oxalate d'éthyle et de 70cm³ de diméthylaniline on ajoute brusquement 30g de chlorure d'aluminium dissous dans 80g d'éther anhydre. Il se produit un dégagement de chaleur considérable et presque tout l'éther distille. Après 1 heure de repos on décompose le produit par de la glace, on le traite par une lessive de soude en quantité suffisante pour maintenir l'alumine en dissolution et l'on chasse la diméthylaniline en excès par un courant de vapeur d'eau. Le nouveau corps se dépose pendant l'entraînement en petits cristaux qu'on obtient absolument purs par une seule cristallisation dans l'alcool bouillant. Cristaux incolores, parfois assez volumineux, fondant à 176°, très solubles dans la benzine et ses homologues, difficilement solubles dans l'alcool froid, l'éther et la ligroïne. Le produit se dissout sans coloration dans l'acide sulfurique concentré; ces solutions sulfuriques chauffées vers 140° se colorent brusquement en jaune orangé et dégagent en abondance de l'oxyde de carbone. Si l'on étend d'eau et neutralise partiellement par l'ammoniaque étendue la liqueur vire successivement au vert, au bleu, puis au violet et se remplit de petits prismes mordorés constitués par le sulfate du violet cristallisé formé avec un rendement sensiblement théorique.

J'ai également observé la formation de l'hexaméthyltriamidotriphénylacétate d'éthyle :

1° Par condensation ultime du diméthylamidophénylglyoxylate d'éthyle avec la diméthylaniline en présence d'oxychlorure de phosphore ou de chlorure d'aluminium;

2° Par condensation à 100° en milieu acétique ou chlorhydrique du tétraméthyldiamidodiphénylglycolate d'éthyle avec la diméthylaniline;

3° Par condensation à 100° en milieu acétique ou chlorhydrique du tétraméthyldiamidodiphénylamidoacétate d'éthyle (la préparation de cet éther sera donnée dans une prochaine Note) avec la diméthylaniline;

4° Dans la condensation à 100°, et en l'absence de tout agent de condensation du chlorure d'éthyloxalyle sur la diméthylaniline, le produit principal de la réaction étant le diméthylamidophénylglyoxylate d'éthyle (Michler et Hanhardt, *Ber. d. deutsch. chem. Gesell.*, t. X, p. 2081).

Par contre, contrairement à mes prévisions, je n'ai pu l'obtenir par condensation de l'éther trichloracétique avec la diméthylaniline, cette amine décomposant l'éther trichloracétique par une sorte de réaction catalytique déjà observée par Silberstein (*Ber. d. deutsch. chem. Gesell.*, t. VII, p. 2664) avec l'acide trichloracétique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse glycidique de cétones hexahydroaromatiques.* Note de M. G. DARZENS, présentée par M. A. Haller.

J'ai déjà montré, dans une Communication précédente [1], toute l'importance de la synthèse glycidique des aldéhydes dans la série hydroaromatique.

J'ai étendu ces recherches à la synthèse des cétones dans la même série.

La cyclohexanone, ainsi que ses trois homologues ortho, méta, paraméthylés, se condense régulièrement avec l'α-chloropropionate d'éthyle pour donner, avec bon rendement, des éthers glycidiques trisubstitués correspondants, conformément à la réaction générale exposée dans ma Note du 13 novembre 1905.

Ces éthers m'ont permis de préparer l'hexahydroacétophénone et ses trois homologues monométhylés :

Dans un mélange bien refroidi au-dessous de zéro de 88^g (1^{mol}) de cyclohexanone et de 136^g,5 d'α-chloropropionate d'éthyle, on ajoute peu à peu 1^{mol} d'éthylate de sodium sec. Après 48 heures de contact, à la température ordinaire, le produit de la réaction est repris par l'eau acidulée de quelques gouttes d'acide acétique. L'huile qui se décante est ensuite lavée avec une solution de carbonate de soude, séchée sur SO^4Na^2 et rectifiée dans le vide. L'éther glycidique ainsi obtenu bout à 154°-156° sous 40^{mm}.

L'ensemble de ses propriétés et sa composition permettent de lui assigner la formule

```
       CH²-----CH²
      /          \
  CH²             C—C—CO²C²H⁵.
      \          /  \/ \
       CH²-----CH²  O   CH³
```

C'est un liquide huileux, incolore, ayant une faible odeur fruitée, plutôt désagréable.

---

[1] *Comptes rendus*, t. CXLII, p. 714.

Comme tous les éthers glycidiques, il se saponifie avec une extrême facilité et l'acide correspondant se décompose par distillation dans le vide en donnant l'hexahydroacétophénone.

$$\begin{array}{ccc} CH^2 & \text{———} & CH^2 \\ CH^2 \langle & & \rangle C-CO-CH^3 \\ CH^2 & \text{———} & CH^2 \end{array}$$

liquide incolore à forte odeur désagréable, bouillant à 74°-76° sous 18^{mm} et à 179°-180° à la pression atmosphérique.

Sa semicarbazone fond à 177°. Cette cétone avait déjà été obtenue suivant une autre méthode par M. Bouveault [1].

L'orthométhylcyclohexanone m'a permis de préparer dans les mêmes conditions un éther glycidique bouillant à 127°-129° sous 15^{mm}, dont l'acide se décompose également par distillation dans le vide en acide carbonique et en orthométhylhexahydroacétophénone

$$\begin{array}{ccc} CH^2 & \text{———} & CH^2 \\ CH^2 \langle & & \rangle CH-CO-CH^3 \\ CH^2 & \text{———} & CH-CH^3 \end{array}$$

Ce corps bout à 77°-80° sous 18^{mm}, il se combine facilement au bisulfite de soude, sa semicarbazone fond à 172°-173°.

La métaméthylcyclohexanone donne un éther glycidique bouillant à 143°-144°; $H = 22^{mm}$.

La distillation de l'acide donne la métaméthylhexahydroacétophénone, liquide qui bout à 99°-100°; $H = 38^{mm}$; la semicarbazone fond à 174°-175°.

Cette cétone ne se combine pas au bisulfite.

Enfin la paraméthylcyclohexanone m'a donné un éther glycidique bouillant à 129°-130°, $H = 13^{mm}$, et la paraméthylhexahydroacétophénone, point d'ébullition 75°-76°, $H = 14^{mm}$. La semicarbazone fond à 158°-159°. Cétone qui se combine facilement au bisulfite de soude.

Des cétones plus compliquées telles que la menthone et la pulégone ne m'ont pas permis de préparer les éthers glycidiques correspondants.

Cet échec doit sans doute se rapporter au phénomène désigné sous le nom d'*empêchements stériques*, à moins que ces condensations ne nécessitent d'autres conditions que celles décrites et qui restent à découvrir.

---

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXIX, 1903, p. 852.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Thiosulfocarbamates métalliques; préparation des sulfocarbimides de la série grasse.* Note [1] de M. **Marcel Delépine**, présentée par M. A. Haller.

La préparation des sulfocarbimides de la série grasse s'effectue généralement en combinant une amine primaire avec le sulfure de carbone (I), changeant l'alcoylthiosulfocarbamate obtenu en sel de cuivre, de mercure ou d'argent et chauffant le nouveau sel métallique avec de l'eau (II); la sulfocarbimide est entraînée par la vapeur d'eau (A.-W. Hofmann, *D. chem. G.*, t. I, 1868, p. 25). On obtient un rendement et un produit meilleurs si l'on double la dose de sel de mercure ordinairement employé, l'excédent étant destiné à détruire l'hydrogène sulfuré (III) qui cause des pertes par sa combinaison (IV) avec la sulfocarbimide déjà formée (G. Ponzio, *Gazz. chim. ital.*, t. XXVI, 1er semestre, 1896, p. 323):

$$(I) \qquad CS^2 + 2NH^2.R = RNH.CS^2.NH^3R;$$

$$(II) \quad \begin{cases} 2RNH.CS^2.NH^3R + HgCl^2 \\ \quad = 2RNH^3Cl + (RNH.CS^2)^2Hg \rightarrow 2RN:CS + HgS + H^2S; \end{cases}$$

$$(III) \qquad (RNH.CS^2)^2Hg + HgCl^2 = 2RN:CS + 2HgS + 2HCl;$$

$$(IV) \qquad 2RN:CS + H^2S = (RNH)^2CS + CS^2.$$

Il m'a semblé que l'on pouvait améliorer beaucoup l'opération en supprimant d'abord la formation du chlorhydrate d'amine qui immobilise en (II) la moitié de l'amine primitive mise en réaction en (I) et, à cet effet, j'ai utilisé une méthode dont on trouve dans la littérature chimique quelques exemples relatifs à la série aromatique (Goldschmidt et Schulhof, *D. chem. G.*, t. XIX, 1886, p. 708; S. Losanitsch, *Ibid.*, t. XXIV, 1891, p. 3021). On remplace une molécule de l'amine par une de soude (V); on a, en outre, l'avantage de faire toutes les transformations en solution aqueuse au lieu d'en faire certaines en solution alcoolique ou éthérée avec des amines anhydres (Hofmann, Rudneff, Ponzio). En effet, les sels sodiques sont solubles dans l'eau. Enfin, en substituant au chlorure mercurique l'acétate bibasique de plomb $CH^3.CO^2.PbOH$ ou plutôt un mé-

---

(1) Présentée dans la séance du 13 mai 1907.

lange à molécules égales d'acétates de plomb monobasique et tribasique du commerce, on supprime du même coup l'hydrogène sulfuré de l'équation (II) et l'acide chlorhydrique de l'équation (III). La réaction peut s'exprimer schématiquement par l'équation (VI) :

$$\text{(V)} \qquad RNH^2 + CS^2 + NaOH = RNH.CS^2.Na + H^2O,$$

$$\text{(VI)} \qquad \begin{array}{r|l|l|l} RN\,H. & CS. & S. & Na \\ +\;\; HO & . & Pb. & CO^2.CH^3 \end{array} = RN:CS + H^2O + PbS + CH^3.CO^2,Na.$$

La technique consiste à mettre l'amine dans trois ou quatre fois son poids d'eau, à y ajouter peu à peu, en refroidissant sous un courant d'eau, la dose théorique de sulfure de carbone dont la moitié, d'abord inutilisée, entre en jeu par l'apport successif de la soude. On obtient une solution complète qu'on dilue de 3 à 4 parties d'eau et à laquelle on ajoute un peu plus de la quantité théorique des sels de plomb dissous dans l'eau ; il se fait un volumineux précipité jaunâtre, de toucher onctueux, qui laisse dégager la thiocarbimide lorsqu'on porte l'eau à l'ébullition, en se transformant en un précipité lourd de sulfure de plomb.

L'application de ces réactions a conduit à des résultats extrêmement satisfaisants avec la méthyl-, la propyl- et l'isobutylamine; la benzylamine a fourni de moins bons résultats.

On peut remplacer la soude par la potasse ou la baryte. Les solutions évaporées fournissent des sels à toucher gras, qui cristallisent bien et se prêtent aux doubles décompositions avec les sels métalliques. Tout particulièrement, les sels ferreux et ferriques, les sels de nickel, de cobalt et de manganèse présentent la remarquable propriété de se dissoudre dans l'éther, le chloroforme, le benzène, le sulfure de carbone, avec des colorations très prononcées (1).

Beaucoup de ces sels métalliques donnent de la sulfocarbimide par ébullition avec l'eau, en se décomposant, par conséquent ; il m'a semblé qu'on aurait des corps plus stables avec les amines secondaires. On prépare facilement et de la même façon des sels sodiques de constitution R^2 ou $RR'N.CS.SNa$, en opérant comme avec les amines primaires ; ces sels cristallisent aussi fort bien et donnent lieu à des doubles décompositions du même genre avec les sels métalliques, mais les solubilités deviennent alors plus générales au point que la formation des thiosulfocarbamates permet d'*extraire les métaux de beaucoup de sels au moyen d'un solvant organique*.

(1) Le thiosulfocarbamate d'ammonium $H^2N.CS^2NH^4$ donne des résultats analogues.

Des essais faits avec les diméthyl-, pipéridyl- et diisobutylthiosulfocarbamates de sodium $(CH^3)^2N.CS^2Na$, $C^5H^{10}N.CS^2Na$ et $(C^4H^9_i)^2N.CS^2Na$ ont montré que la précipitation avec les sels métalliques, puis la solubilité dans les solvants organiques non miscibles à l'eau, peuvent ne pas exister avec le premier, ou le premier et le second, mais qu'elles ont lieu plus fréquemment avec le troisième; bref, que l'insolubilité dans l'eau et la solubilité dans lesdits solvants augmentent avec la complication moléculaire de l'amine secondaire, ce qui était à penser.

Par exemple les sels de Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Mg ne précipitent pas avec $(C^4H^9_i)^2N.CS^2Na$, mais ceux de Ag, Tl, Zn, Cd, Hg″, Hg′, Pb, Sn″, Cu, Fe″, Fe‴, Ni, Co, Mn, UrO^2, Au‴, Sb (émétique), Bi, Gl, Al, Cr, Ce, Nd, MoO^3, V^2O^5 (dans HCl), Pt, Th, précipitent tous en donnant des sels presque toujours solubles dans l'éther et le chloroforme, très souvent dans le benzène et le sulfure de carbone et même dans l'éther de pétrole. Avec Gl, Al, Cr, il semble se précipiter simplement l'oxyde.

Les solutions de quelques-uns de ces sels présentent des colorations intenses, mais différentes de celles des sels minéraux, souvent inattendues. Ainsi les sels de Cu sont bruns; ceux de Ni, verdâtres; de Co, verts; de Fe, brun noir; de Mn, rouge foncé; de UrO^2, rouge orangé; de Bi, jaunes; de Nd, bleu excessivement pâle, etc.

Au lieu d'amines libres, on peut utiliser des sels d'amines primaires ou secondaires. Il faut alors, dans l'équation V, deux molécules de soude, dont une pour déplacer l'amine; si l'acide du sel d'amine réagit sur les réactifs ultérieurs (HCl, SO^4H^2, sur les sels de Pb, etc.) on devra en tenir compte.

Si j'ajoute enfin que les sels de sodium des acides mono- et dialcoylthiosulfocarbamiques réagissent aussi bien que les sels d'amines dans toutes les réactions où j'ai utilisé antérieurement ceux-ci pour la formation des disulfures de thiurams, des éthers thiosulfocarbamiques mono- et dialcoylés et iminodithiocarboniques, on verra que l'intérêt du présent travail ne se limite pas à l'obtention des thiocarbimides et à celle des sels métalliques dont je signale les propriétés.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur la respiration des organes végétatifs aériens des plantes vasculaires.* Note de M. G. NICOLAS, présentée par M. G. Bonnier.

Les recherches des nombreux auteurs qui se sont occupés de la respiration des végétaux ont exclusivement porté soit sur des plantes entières, soit sur l'un des organes végétatifs, le plus souvent la feuille, pris isolément. Il m'a paru intéressant, dans le but de compléter les connaissances ainsi acquises, de séparer les unes des autres les parties morphologiquement distinctes de la plante, telles que tige, pétiole, limbe, vrille, phyllode et cladode, et d'étudier *comparativement* leur intensité et leur quotient respiratoires. Mes expériences ont porté sur vingt espèces, appartenant aux familles les plus diverses, et prises au hasard parmi les plantes croissant dans le jardin botanique de l'École des Sciences d'Alger, pendant les mois de février, mars et avril.

Les différents organes, sur lesquels j'ai opéré, étaient prélevés à la base de la partie aérienne de la plante et, autant que possible, sur un seul individu; ces organes étaient ensuite répartis en plusieurs lots d'après leur nature morphologique (tiges, pétioles, limbes, vrilles, phyllodes, cladodes). Ces différents lots étaient pesés et introduits successivement, et à des intervalles de temps déterminés (de 2 en 2 minutes), dans des éprouvettes reposant sur le mercure et renfermant un volume connu d'air atmosphérique normal, saturé d'humidité, et placées ensuite à l'obscurité. Au bout de quelques heures, je faisais une prise de gaz dans chacune des éprouvettes, en suivant l'ordre dans lequel les échantillons avaient été introduits à leur intérieur, et aux mêmes intervalles de temps. Les analyses de gaz ont été faites avec l'appareil de Bonnier et Mangin.

L'intensité respiratoire a été évaluée par l'oxygène absorbé par 1^g de poids frais en une heure. Connaissant (par l'analyse) la proportion en pour 100 d'oxygène absorbé, le volume de l'atmosphère confinée, le poids de l'organe et la durée de l'expérience, le calcul est des plus simples.

Voici les résultats obtenus pour l'intensité et le quotient respiratoires :

a. Intensité respiratoire. — D'une manière absolument générale, ce sont les organes, qui sont chargés essentiellement de la fonction assimilatrice, qui présentent l'intensité respiratoire la plus forte. Ainsi l'intensité respiratoire du limbe, comparée

à celle du pétiole, peut varier dans les rapports de 1,4 (*Fumaria capreolata*) à 3,9 (*Geranium Robertianum*) et même 4,5 (*Rumex pulcher*).

Les phyllodes et les cladodes, en l'absence des feuilles, suivent la même loi; dans l'*Equisetum maximum*, les rameaux latéraux, qui renferment le plus de chlorophylle, ont une intensité respiratoire 2,24 fois plus forte que la tige qui les supporte. En ce qui concerne la tige et le pétiole, ces deux organes ont, la plupart du temps, des intensités respiratoires assez voisines; elles peuvent cependant quelquefois être très différentes. C'est ce qui arrive dans le *Rumex pulcher*, où l'intensité respiratoire de la tige est 3,3 fois plus grande que celle du pétiole, et dans le *Fumaria capreolata*, où le pétiole a une intensité respiratoire 1,6 fois plus grande que la tige. Mes expériences n'ont pas porté sur un nombre suffisant d'espèces à vrilles, pour me permettre d'être aussi affirmatif que pour les organes précédents. Cependant, il semble que l'intensité respiratoire des vrilles est intermédiaire entre celle du limbe et celle du pétiole, inférieure à la première, supérieure à la deuxième.

b. Quotient respiratoire. — D'une manière très générale, ce sont les organes chargés essentiellement de la fonction assimilatrice qui ont le quotient respiratoire le moins élevé. Ainsi, dans l'*Urtica membranacea*, tandis que le quotient respiratoire du pétiole est égal à 0,84 et celui de la tige à 0,88, celui du limbe n'est que de 0,69; dans le *Potentilla reptans*, le limbe a un quotient respiratoire égal à 0,67, le pétiole et la tige à 0,83. De plus, le quotient respiratoire de ces organes est toujours inférieur à l'unité, même chez les plantes riches en acide organiques, où il peut dépasser cette valeur pour certains d'entre eux; ainsi, dans l'*Oxalis cernua*, les quotients respiratoires respectifs du limbe et du pétiole sont de 0,97 et 1,59. En l'absence des feuilles, les phyllodes et les cladodes ont un quotient respiratoire plus faible que la tige qui les porte; dans l'*Equisetum maximum*, les quotients respiratoires des rameaux latéraux chlorophylliens et de la tige sont de 0,69 et 0,80. Les quotients respiratoires, souvent assez voisins pour la tige et le pétiole, peuvent quelquefois présenter d'assez grandes différences; ainsi dans le *Malva parviflora*, le quotient respiratoire du pétiole est égal à 0,97 et celui de la tige à 0,86. La remarque précédente, relative à l'intensité respiratoire des vrilles, s'applique aussi à leur quotient respiratoire, qui, dans les deux espèces étudiées, est supérieur à celui de la tige et tout au moins égal à celui du pétiole.

En résumé, les principales conclusions que l'on peut tirer de cette étude sont les suivantes :

1° *Les différents organes aériens des plantes vasculaires ont, chacun, leur intensité et leur quotient respiratoires propres.*

2° *La tige et le pétiole ont, le plus souvent, des intensités et des quotients respiratoires assez voisins.*

3° *De tous ces organes, ceux qui sont chargés essentiellement de la fonction assimilatrice, c'est-à-dire le limbe, les phyllodes et les cladodes, sont ceux qui ont l'intensité respiratoire la plus forte et le quotient respiratoire le moins élevé.*

Le limbe ou les organes qui le remplacent fonctionnellement (phyllodes, cladodes, etc.) renferment vraisemblablement la plus grande proportion de protoplasme actif, et il n'y a pas lieu de s'étonner de la supériorité marquée de leur intensité respiratoire sur celle des autres parties aériennes de la plante. Il y a lieu aussi de rapprocher la valeur moindre du quotient respiratoire chez ces mêmes organes des résultats obtenus par Kraus (1) et Astruc (2), d'après lesquels les acides organiques se forment beaucoup plus abondamment dans les parties de la plante riches en chlorophylle, que dans celles qui en renferment peu ou en sont dépourvues.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Propriétés des pigments chez les Batraciens.* Note de M. A. **Magnan**, présentée par M. Yves Delage.

Nous allons décrire les propriétés générales des pigments que nous avons retirés de la peau des Batraciens.

Le *pigment vert* est très soluble dans l'alcool à 50°, la potasse et la soude à $\frac{3}{100}$, un peu dans l'eau, assez dans la benzine. Ses solutions alcooliques examinées au spectroscope arrêtent les rayons à la limite du bleu et du vert et à l'extrémité du violet. Ses solutions alcooliques traitées par l'acide chlorhydrique se décolorent. La potasse et la soude donnent aux solutions vertes une coloration jaune d'or. L'acide azotique les décolore. Avec l'eau oxygénée, il se forme un nuage blanc qui reste en suspension dans la liqueur. Ce nuage nous a paru être de la guanine. Les solutions laissées à la lumière changent de teinte en quelques heures. Elles pâlissent, et au bout de 2 jours deviennent vert clair. Au bout de 10 jours environ, elles se décolorent et deviennent opalescentes. Les solutions que l'on met à l'obscurité restent plusieurs mois intactes. Seul, le pigment vert de *Pelobates fuscus*, après s'être décoloré à la lumière, jaunit et devient brun rougeâtre. La solution évaporée donne des sphérocristaux brun rougeâtre par réflexion. Les solutions de pigment vert presque décolorées à la lumière sont ramenées au jaune d'or par les réducteurs et la potasse.

Le *pigment jaune* est peu soluble dans l'eau et l'alcool à 50°, très soluble dans l'alcool absolu, l'éther, la potasse, la soude, peu dans la benzine. Ses solutions étendues sont jaunes et non vertes. Ses solutions alcooliques

(1) *Botan. Centralblatt*, t. XVIII, p. 100.
(2) *Thèses*, Paris, 1903.

absorbent au spectroscope tous les rayons bleus et violets. L'iode ne donne lieu à aucune réaction. Les acides chlorhydrique et sulfurique font pâlir les solutions. L'acide azotique les rend vertes, puis rapidement la liqueur se décolore. La potasse et la soude rendent les solutions jaune orangé. Le sulfate de cuivre donne un précipité vert dans une liqueur verte. Les solutions mises à la lumière changent de teinte peu à peu. Au bout de 4 à 5 jours, elles deviennent vert émeraude. Au bout d'un certain temps variable, elles sont vert clair, puis se décolorent. Les solutions qui ne sont pas entièrement décolorées sont ramenées au jaune d'or par les réducteurs et la potasse. Les solutions mises à l'obscurité sont à peine verdâtres au bout de 3 à 4 mois.

Si l'action de la lumière est ici manifeste, l'oxygène intervient aussi pour une grande part. La décoloration de ces pigments verts et jaunes paraît être due à l'action combinée de l'air et de la lumière. L'oxygène peut toutefois décolorer rapidement sans l'aide de la lumière. Si l'on étire un tube à essais par son milieu de manière à n'avoir à cet endroit qu'une faible lumière et si l'on verse une solution de pigment jaune de *Rana temporaria* d'assez haut pour avoir une pression suffisante sur les parois étirées, la colonne de liquide se divise et s'oxyde rapidement en se décolorant. L'oxygène n'agit pas à l'obscurité ou plutôt il agit lentement, mais la lumière n'agit pas seule non plus. Si l'on met en effet dans un tube une solution de pigment jaune et si l'on fait le vide au-dessus du liquide pendant une heure de façon à la priver complètement de tous ses gaz, la liqueur, si l'on a eu soin de fermer le tube à la lampe après l'opération, ne se décolore plus à la lumière.

Le *pigment brun jaunâtre* n'est soluble que dans l'acide acétique. Ses solutions arrêtent au spectroscope les rayons bleus et violets. L'acide chlorhydrique fait passer ce pigment au jaune clair, l'acide sulfurique au jaune paille. L'acide azotique le rend jaune d'or, puis vert, enfin le décolore. Par la potasse, la soude, il se forme un précipité et la liqueur devient jaune pâle. Le sulfate de cuivre donne un précipité vert dans une liqueur verte. Les solutions acétiques mettent plusieurs mois pour changer de teinte à la lumière. Au bout de 4 mois elles sont jaunes.

Le *pigment rouge* n'est soluble que dans l'ammoniaque. Évaporée à chaud sa solution ammoniacale devient jaune d'or et laisse un résidu orange. Les solutions de ce pigment examinées au spectroscope arrêtent les rayons bleus et violets. Les acides chlorhydrique et sulfurique rendent ses solutions jaunes, les acides acétique et phosphorique brun jaunâtre. L'acide azotique les fait passer au jaune d'or, puis au vert. La potasse et la soude les rendent

jaune d'or. Les solutions mises à la lumière deviennent jaune d'or au bout de 12 à 15 heures; puis au bout de 7 à 8 jours, elles sont vertes. Les solutions à l'obscurité passent au rouge brun au bout de 2 jours et paraissent résister ensuite à l'action de la lumière.

Le *pigment noir* est insoluble dans tous les solvants. L'acide azotique seul agit sur lui. Il le dissout et la liqueur prend à chaud une teinte rouge groseille qui devient jaune par dilution. La liqueur ainsi obtenue devient verte par le sulfate de cuivre et le ferrocyanure de potassium. A l'analyse, nous avons trouvé les chiffres suivants :

$$C=53 \text{ à } 58;\quad H=3,5 \text{ à } 6;\quad Az=8 \text{ à } 15;\quad O=21 \text{ à } 30;\quad S=0,3 \text{ à } 0,5.$$

En résumé, ces divers pigments ne sont pas sans relations les uns avec les autres. Les plus foncés peuvent progressivement passer au plus clair sous diverses influences. En aucun cas nous n'avons observé la transformation inverse.

PHYSIOLOGIE. — *Sur les réactions à la lumière du tissu de l'iris.* Note de M. A. **Nepveu**, présentée par M. d'Arsonval.

Brown-Séquard [1] a établi que le tissu musculaire iridien des Poissons et des Batraciens est directement excitable par la lumière : il n'a pas trouvé cette réaction chez les autres Vertébrés pour lesquels elle ne fut pas depuis recherchée. Et pourtant, d'autre part, d'Arsonval et R. Dubois rappelaient [2] le problème de l'irritabilité lumineuse du muscle, et y ajoutaient des données neuves.

J'ai repris l'étude de la réaction de l'iris à la lumière, en dehors de tout réflexe, chez l'œil énucléé ou la chambre antérieure isolée. Ayant établi un pupillomètre qui me donnait les dimensions de l'image de la pupille au $\frac{1}{20}$ de millimètre, et employant une lumière athermane d'invariable intensité, j'ai fixé pour chaque espèce : 1° Le quotient de resserrement pupillaire; si je désigne par d le diamètre de la pupille dans l'obscurité,

---

(1) Brown-Séquard, *Journal de la Physiologie,* t. II, 1859.

(2) D'Arsonval (*Soc. Biol.,* 9 mai 1891) fit rendre un son à un muscle strié, excité par la lumière intermittente. — R. Dubois, *Ann. Un. Lyon,* 1892, etc.

par d' son diamètre minimum pendant l'excitation lumineuse prolongée :

$$\frac{(d-d')\times 100}{d} = \text{indice de contraction (}^1\text{)};$$

2° Sa modalité, par des mesures prises à intervalles fixes.

J'ai constaté que, loin d'être, comme il a toujours été admis, un fait isolé, particulier à la physiologie des Poissons et des Batraciens, *l'irritabilité lumineuse directe se rencontre chez toutes les classes d'animaux à iris, sauf les Mammifères.*

Chez les Céphalopodes, elle existe à un faible degré (*Sepia officinalis,* indice 0,7; *Octopus vulgaris* 3), tandis que les chromatophores de l'iris font office de dilatateurs.

Chez les Poissons, trois types de réaction : 1° resserrement prompt et stable (*Anguilla vulgaris* 64); 2° resserrement stable encore, mais vingt fois plus lent (Triglidés : *Scorpœna porcus* 12, etc.); 3° pour l'immense majorité des Poissons, oscillations se fixant en resserrement maximal (*Conger vulgaris* 7; *Tinca vulgaris* 11; *Cyprinus carpio* 10; *Gobio fluviatilis* 10; *Crenulabrus pavo* 20; *Solea vulgaris* env. 10; *Lophius piscatorius* 39, etc.). Ce dernier type est celui des Batraciens et des Reptiles (*Rana temporia* 14; *Testudo grœca* 6, etc.).

Le phénomène existe chez les Oiseaux : résultat fort imprévu pour des animaux à sang chaud et des iris à fibres striées. Ici, peu ou point d'oscillations (*Mariposa phœnicotis,* 7; *Loxia oryzivora,* 7; *Anas,* 4; *Onurus,* 3; *Buteo vulgaris,* 6). Réaction considérable chez les Nocturnes (*Stryx flammea,* 35), paradoxale chez la Mouette : dilatation (— 4), suivie de constriction (+ 6). Aucune réaction chez les Colombins et les Gallinacés.

Aucune chez les Mammifères.

Les particularités du phénomène sont donc variables et ne se distribuent guère selon les affinités zoologiques : j'ai, au contraire, noté la similitude des réactions à la chaleur dans toute la série sans exception.

On savait déjà que les radiations qui impressionnent la rétine sont aussi celles qui agissent sur le muscle iris. J'ai, dans le spectre de l'arc électrique, après avoir mesuré l'effet des diverses radiations (obscurité = 10; infra-rouge et ultra-violet, id.; violet et rouge, 9,5; orangé, 8; bleu, 7,5; vert, 6,5; jaune, 6), tenté de pousser la comparaison plus avant. Soit une radiation A et deux radiations moins excitantes, l'une voisine de A, A'; l'autre complémentaire, W : si deux iris, ayant pris en A un diamètre stable, sont

(1) Le quotient des images pupillaires ne diffère du quotient des dimensions pupillaires réelles que par les décimales des chiffres indiqués ici.

portés, l'un en A', l'autre en W, leurs courbes de dilatation sont superposables. L'on peut induire de cette expérience que, chez le muscle, contrairement à ce qui se passe pour la rétine, les radiations de diverses longueurs d'onde ne déterminent pas de processus spécifiques.

M. G. Gabet adresse une Note relative à la Communication de M. *Torres*, publiée le 6 mai sous le titre : *Le télékine et la télémécanique*.

(Renvoi à l'examen de M. J. Carpentier.)

M. A. Duboin adresse une Note *Sur un nouvel amalgame d'or*.

La séance est levée à 4 heures un quart.

G. D.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 21 mai 1907.

Noticia sobre a vida e a obra scientifica de Marcelin Berthelot, por A.-J. Ferreira da Silva. Porto, 1907; 1 fasc. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Die Ausgleichungsrechnung nach der Methode der kleinster Quadrate, mit Anwendungen auf die Geodäsie, die Physik und die Theorie der Messinstrumente, von F.-R. Helmert; zweite Auflage. Leipzig et Berlin, B.-G. Teubner, 1907; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'auteur.)

Notions générales sur la télégraphie sans fil, par R. de Valbreuze. Paris, édité par *L'Éclairage électrique,* 1907; 1 vol. in-8°. (Hommage de l'éditeur.)

Der zweite Sternhaufen im Hercules Messier 92, von Karl Bohlin, mit zwei Tafeln und zwei Textfiguren. Upsal, 1906; 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Beobachtungen der Bieliden 1904 *nebst einer allgemeinen Methode zur Bestimmung der Radianten eines Sternschnuppenfalles,* von Karl Bohlin. Upsal, 1905; 1 fasc. in-4°. (Hommage de l'auteur.)

Ueber die totale Sonnenfinsternis vom 30. *August* 1905, von K. Schwarzschild. Berlin, 1907; 1 fasc. in-4°.

Second catalogue of variable stars, by ANNIE-J. CANNON, under the direction of EDWARD-C. PICKERING. (*Annals of the astronomical Observatory of Harvard College,* t. LV, part.I.) Cambridge, Mass., 1907; 1 fasc. in-4°.

Eclipses of Jupiter's satellites 1878-1903, published by the Observatory of Harvard College. Cambridge, Mass., 1907; 1 fasc. in-4°.

The radio cosmic theory, by A. BIDDLECOMBE. S. l. n. d.; 1 fasc. in-8°.

Over de exhaust-werking bij locomotiven, by F.-C. HUYGEN. Rotterdam, 1907; texte et planches contenus dans un étui in-8°.

Commissâo geographica e geologica do Estado de S. Paulo. *Exploraçao do Rio Tieté* (barra do Rio Jacaré-Guassù ao Rio Paranà), 1906. Saô Paulo, 1907; 1 fasc. in-f°.